



André Filipe Barros Pinto

Licenciatura em Engenharia do Ambiente

**Valorização de insolúveis de cal na
operação de decantação primária
assistida em tratamento de efluentes**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Perfil Engenharia Sanitária

Orientador: António P.M.C. Mano, Professor Auxiliar, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof.^a Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Arguente: Prof.^a Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2018

Valorização de insolúveis de cal na operação de decantação primária assistida em tratamento de efluentes

Copyright © André Filipe Barros Pinto, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Ao Professor António Pedro Mano pelo saber partilhado ao longo destes dois anos. Pelas conversas pessoais e profissionais, que se tornaram conselhos e aprendizagens para a vida. Por ter acreditado nas minhas capacidades e me ter dado a oportunidade de abraçar este desafio.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia pelo acolhimento, conhecimento e amizades que me deu ao longo do meu percurso académico.

Ao engenheiro Pedro Fontes pela sua criatividade e entusiasmo, que deram origem ao tema da presente dissertação.

À Dona Luísa, pelo companheirismo, sabedoria e boa disposição contagiante.

À engenheira Sónia Mexia, engenheira Susana, engenheira Regina e aos operadores da ETAR de Castelo Branco, pelo profissionalismo e por me terem feito sentir em casa.

À engenheira Ana Pimenta e às engenheiras Patrícias da ETAR de Évora, pela hospitalidade e por todas as histórias partilhadas.

Aos meus grandes amigos, pelas vivências, pelo constante apoio nas derrotas e por celebraram comigo as minhas vitórias, a eles, e em especial à Isadora, ao Mário Mendes e à Vera, o meu grande obrigado.

A um dos meus pilares, o João Pedro. Por todo o carinho, paciência e motivação. Por me ensinar a simplificar o complicado e por saber a palavra certa, no momento certo.

Aos meus pais, pela fé e amor incondicional que me levou a acreditar e a lutar pelos meus sonhos. Por todos os sacrifícios que possibilitaram a concretização do meu percurso académico, a eles, ao meu irmão e à minha querida avó Cristina, estou-lhes eternamente grato. Esta dissertação é dedicada a eles.

Resumo

Com a presente dissertação pretende-se avaliar o potencial de valorização dos insolúveis de cal como coagulante na operação de decantação primária assistida (DPA) em estações de tratamento de água residual (ETAR).

Este foi utilizado em ensaios laboratoriais de coagulação, floculação e decantação, simulados em baterias de *Jar-test*, com recurso à água residual afluyente às ETAR de Fernão Ferro, Castelo Branco e Évora.

Desenvolveu-se como complemento aos ensaios *Jar-test*, uma estação piloto por forma a procurar simular o funcionamento destas operações em contínuo. Esta permitiu a obtenção de resultados mais precisos relativamente ao potencial de remoção dos insolúveis de cal, refletindo com maior aproximação os resultados que seriam expectáveis à escala real.

Os ensaios realizados permitiram estabelecer a concentração de 4,4 mgCaCO₃/L como a dose ótima de insolúveis de cal, com a qual se alcançam remoções de CQO entre 70 – 86%; de SST entre 88 – 100%; azoto entre 10 – 40% e de fósforo entre 57 – 98%. Contudo, esta conferiu valores de pH superiores a 11 à água residual, podendo provocar distúrbios no processo biológico (tratamento secundário), e fazer ultrapassar os valores limite de emissão de descarga, de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998.

Assim, considerou-se relevante encontrar a dose máxima que confira à água residual um pH em consonância com os parâmetros legais, estudando a sua relação com a eficiência de remoção obtida. Esta dose, 0,3 mgCaCO₃/L, permitiu atingir eficiências de remoção de CQO entre 55 – 65%; de SST entre 56 – 85%; de azoto entre 5 – 8%; de fósforo entre 23 – 81%.

Abstract

This present work intends to evaluate the feasibility of applying lime precipitates as a coagulant in a chemical enhanced primary treatment operation of wastewater treatment plants (WWTP).

The coagulation, flocculation and sedimentation processes were simulated in a *Jar-test*, with wastewater from the WWTP of Fernão Ferro, Castelo Branco and Évora.

In addition, one pilot station was developed to simulate the continuous function of these processes. This allowed to obtain more precise results regarding the removal potential of lime precipitates, better reflecting the ones expected at real scale.

Based on the performed tests, 4,4 mgCaCO₃/L was established as the optimum dosage of lime precipitates which achieved removal efficiencies for COD between 70 – 86%; TSS between 88 – 100%; nitrogen between 10 – 40% and phosphorus between 57 – 98%. However, this dosage granted a pH value above 11 to the wastewater, which may disturb the biological process (secondary treatment), exceeding the limit value of discharge according to Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998.

Therefore, it was considered relevant to find a maximum dosage that leads to a wastewater with a pH value in accordance with the legal parameters, studying the relationship between its removal efficiency. This dose, 0,3 mgCaCO₃/L, achieved a COD removal between 55 – 65%; a TSS removal between 56 – 85%; a nitrogen removal between 5 – 8% and a phosphorus removal between 23 – 81%.

Índice de Matérias

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivo	3
3.	Revisão de literatura.....	5
3.1.	Introdução.....	5
3.2.	Coagulação	6
3.2.1.	Compressão da dupla camada	6
3.2.2.	Adsorção e neutralização da carga.....	7
3.2.3.	Precipitação por arrastamento	7
3.2.4.	Adsorção e formação de pontes entre partículas	9
3.3.	Coagulantes	9
3.3.1.	Introdução.....	9
3.3.2.	Sais metálicos	12
3.3.3.	Cal	13
3.4	Floculação	15
3.5.	Decantação primária assistida	17
3.5.1.	Introdução.....	17
3.5.2.	Implementação em ETAR	18
3.5.3.	Influência nos processos de tratamentos subsequentes	19
4.	Plano Experimental	23
5.	Caso de Estudo	27
5.1.	ETA da Asseiceira	27
5.2.	ETAR de Fernão Ferro.....	30
5.3.	ETAR de Castelo Branco	31
5.4.	ETAR de Évora	33
6.	Metodologia	35
6.1	Jar-test.....	35
6.2.	Medição de parâmetros.....	35
6.3.	Fase 1 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Fernão Ferro)	36
6.3.1.	Caracterização dos insolúveis de cal	36
6.3.2.	Caracterização da água residual.....	37
6.3.3.	Doseamento	37

6.4. Fase 2 – Doseamento de cal comercial.....	39
6.4.1. Caracterização da cal comercial	39
6.4.2. Doseamento	40
6.5. Fase 3 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Castelo Branco)	42
6.5.1. Caracterização da água residual.....	42
6.5.2. Doseamento	43
6.6. Fase 4 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Évora).....	44
6.6.1. Caracterização da água residual.....	44
6.6.2. Doseamento	45
6.7. Fase 5.....	46
6.7.1. Doseamento	46
6.8. Fase 6 – Estação piloto.....	46
6.8.1. Introdução.....	46
6.8.2. Critérios de dimensionamento, cenários e limitações.....	47
6.8.3. Materiais, montagem e calibração das bombas.....	48
6.8.4. Ensaio experimental do piloto e resolução de problemas	50
6.8.5. Ensaio piloto I	51
6.8.6. Ensaio piloto II	54
6.8.7. Ensaio piloto III e IV	55
7. Resultados e Discussão	57
7.1. Fase 1 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Fernão Ferro)	57
7.2. Fase 2 – Doseamento de cal comercial.....	61
7.2.1. Etapa A – Intervalo ótimo de dosagem	62
7.2.1. Etapa B – Intervalo abrangente às quantidades doseadas pelos autores consultados	65
7.3. Fase 3 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Castelo Branco)	68
7.4. Fase 4 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Évora).....	73
7.5. Análise comparativa: Intervalo ótimo de dosagem	79
7.6. Fase 5 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Évora).....	81
7.7. Fase 6 – Estação Piloto	85
7.7.1. Ensaio piloto I e II	85
7.7.2. Ensaio piloto III e IV	90

8. Conclusões	95
9. Considerações Finais	97
10. Referências Bibliográficas	99
Anexo I – Metodologia para determinação do pH (método potenciométrico)	103
Anexo II – Metodologia para determinação da CQO	105
Anexo III – Metodologia para determinação da CQO (HACH-LANGE)	109
Anexo IV – Metodologia para determinação da CQO (Spectroquant)	111
Anexo V – Metodologia para determinação de Sólidos	113
Anexo VI – Metodologia para determinação do Azoto total	117
Anexo VII – Metodologia para determinação do Azoto total (HACH-LANGE)	121
Anexo VIII – Metodologia para determinação do Azoto total (Spectroquant)	123
Anexo IX – Metodologia para determinação do Fósforo total	125
Anexo X – Metodologia para determinação do Fósforo total (HACH-LANGE)	127
Anexo XI – Metodologia para determinação do Fósforo total (Spectroquant)	131
Anexo XII – Análise à composição iónica da amostra de insolúveis de cal	133
Anexo XIII – Composição química da cal comercial	136

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Diâmetro, tipo e tempo de sedimentação dos diversos constituintes de turvação...	5
Tabela 3.2 - pH ótimo de coagulação dos sais de alumínio e ferro, segundo alguns autores consultados.	13
Tabela 3.3 - Doses de cal aplicadas, pH induzidos e eficiências de remoção atingidas.	15
Tabela 3.4 - Eficiências de remoção de CBO, CQO, SST e P_t em decantação primária convencional e assistida.	17
Tabela 4.1 - Plano experimental.	24
Tabela 6.1 - Volume de insolúveis de cal doseados na fase 1 e a sua conversão em	40
Tabela 6.2 - Intervalo de doseamento utilizado no ensaio de <i>Jar-test</i> da etapa B.....	41
Tabela 6.3 - Intervalo de dosagem ótimo de insolúveis de cal.	43
Tabela 6.4 - Cenário 1 (estação piloto).	47
Tabela 6.5 - Cenário 2 (estação piloto).	48
Tabela 7.1 – Parâmetros referentes à amostra de insolúveis de cal.	57
Tabela 7.2 – Parâmetros referentes à água residual afluyente à ETAR de Fernão Ferro (Fase 1).	57
Tabela 7.3 - Condições de afluência (Fase 1).	58
Tabela 7.4 – Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (Fase 1).	58
Tabela 7.5 – Síntese dos resultados obtidos na Fase 1.	61
Tabela 7.6 - Parâmetros referentes à cal comercial (hidróxido de cálcio).	61
Tabela 7.7 - Parâmetros referentes à água residual afluyente à ETAR de Fernão Ferro (Fase 2 – Etapa A).	62
Tabela 7.8 - Condições de afluência (Fase 2 – Etapa A).	62
Tabela 7.9 – Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (Fase 2 – Etapa A).	63
Tabela 7.10 - Síntese dos resultados obtidos na Etapa A da Fase 2.	64
Tabela 7.11 - Parâmetros referentes à água residual afluyente à ETAR de Fernão Ferro (Fase 2 – Etapa B).	65
Tabela 7.12 - Condições de afluência (Fase 2 – Etapa B).	65
Tabela 7.13 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (Fase 2 – Etapa B).	66
Tabela 7.14 - Síntese dos resultados obtidos na Etapa B da Fase 2.	67
Tabela 7.15 - Parâmetros referentes à água residual à entrada e à saída do <i>Sedipac</i> e respectivas eficiências de remoção (manhã) (Fase 3).	68
Tabela 7.16 - Parâmetros referentes à água residual à entrada e à saída do <i>Sedipac</i> e respectivas eficiências de remoção (tarde) (Fase 3).	68
Tabela 7.17 - Condições de afluência (manhã) (Fase 3).	69
Tabela 7.18 - Condições de afluência (tarde) (Fase 3).	69
Tabela 7.19 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (manhã) (Fase 3).	69

Tabela 7.20 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (tarde) (Fase 3). .	70
Tabela 7.21 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 3 (manhã).	72
Tabela 7.22 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 3 (tarde).	73
Tabela 7.23 - Parâmetros referentes à água residual à entrada e à saída do decantador 1º e respectivas eficiências de remoção (manhã) (Fase 4).	74
Tabela 7.24 - Parâmetros referentes à água residual à entrada e à saída do decantador 1º e respectivas eficiências de remoção (tarde) (Fase 4).	74
Tabela 7.25 - Condições de afluência (manhã) (Fase 4).	74
Tabela 7.26 - Condições de afluência (tarde) (Fase 4).	75
Tabela 7.27 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (manhã) (Fase 4).	75
Tabela 7.28 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (tarde) (Fase 4). .	75
Tabela 7.29 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 4 (manhã).	78
Tabela 7.30 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 4 (tarde).	78
Tabela 7.31 - Condições de afluência (Fase 5).	82
Tabela 7.32 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (Fase 5).	82
Tabela 7.33 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 5.	84
Tabela 7.34 - Parâmetros referentes à água residual afluenta à ETAR de Fernão Ferro.	85
Tabela 7.35 - Condições de afluência (Ensaio piloto I).	85
Tabela 7.36 - Condições de afluência (Ensaio piloto II).	85
Tabela 7.37 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (Ensaio piloto I). .	86
Tabela 7.38 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (Ensaio piloto II). 86	
Tabela 7.39 - Síntese dos resultados obtidos nos ensaios <i>Jar-test</i> e nas estações piloto I e II. 89	
Tabela 7.40 - Parâmetros referentes à água residual afluenta à ETAR de Fernão Ferro.	90
Tabela 7.41 - Condições de afluência (Ensaio piloto III).	90
Tabela 7.42 - Condições de afluência (Ensaio piloto IV).	90
Tabela 7.43 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (Ensaio piloto III). 91	
Tabela 7.44 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio <i>Jar-test</i> (Ensaio piloto IV). 91	
Tabela 7.45 - Síntese dos resultados obtidos no ensaio piloto III.	94
Tabela 0.1 - Volume da toma para ensaio de acordo com a concentração de azoto presente na amostra.	118

Índice de Figuras

Figura 3.1 - Mecanismo de coagulação: compressão da dupla camada (adaptado de Daltin, 2011).	6
Figura 3.2 – Influência da dosagem de contra iões na carga superficial da partícula e na turvação (adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).	7
Figura 3.3 – Mecanismo de coagulação: precipitação por arrastamento (adaptado de Ghernaout & Ghernaout, 2012).	8
Figura 3.4 - Mecanismo de coagulação: adsorção e formação de pontes entre partículas (adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).	9
Figura 3.5 – Diagrama de solubilidade dos sais de Al^{3+} (a) e Fe^{3+} (b), relativamente à concentração molar e ao pH (Adaptado de Stumm & O'Melia, 1968).	12
Figura 3.6 - Quantidade de cal necessária para atingir o valor de pH de 11 em função da alcalinidade presente na água (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).	14
Figura 3.7 - Microfloculação (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).	16
Figura 3.8 – Macrofloculação conceptualizada pela alteração do gradiente de velocidade (a) e pela sedimentação diferenciada (b) (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).	16
Figura 3.9 - Esquema de uma decantação primária assistida (adaptado de Feo et al., 2012). ..	18
Figura 5.1 - ETA da Asseiceira (fonte: Águas de Portugal, n.d.).	27
Figura 5.2 - Diagrama da linha de tratamento da ETA da Asseiceira.	29
Figura 5.3 - ETAR de Fernão Ferro (fonte: SIMARSUL, n.d.).	30
Figura 5.4 - Diagrama da linha de tratamento da ETAR de Fernão Ferro.	31
Figura 5.5 - ETAR de Castelo Branco (fonte: Afaplan, n.d.).	31
Figura 5.6 - Diagrama da linha de tratamento da ETAR de Castelo Branco.	32
Figura 5.7 - ETAR de Évora (imagem disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo) ..	33
Figura 5.8 - Esquema da linha de tratamento da ETAR de Évora.	34
Figura 6.1 - Aparelhos <i>Jar-test</i> , modelo FC6S (a), JLT6 (b) e FP4 (c).	35
Figura 6.2 - Obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro.	37
Figura 6.3 – Primeira (a) e segunda (b) bateria de ensaio <i>Jar-test</i>	38
Figura 6.4 - Seringa utilizada como auxílio de doseamento do coagulante.	39
Figura 6.5 - Cal comercial (hidróxido de cálcio).	39
Figura 6.6 – Quantidade máxima (a) e mínima (b) de cal comercial doseada na primeira etapa do ensaio <i>Jar-test</i>	41
Figura 6.7 - Local de recolha das amostras à entrada (a) e à saída (b) do <i>Sedipac</i>	42
Figura 6.8 - Coagulante retido no copo após doseamento.	43
Figura 6.9 - Obra de entrada da ETAR de Évora.	44
Figura 6.10 - Caleira de saída do decantador primário.	44
Figura 6.11 - Ácido sulfúrico utilizado na redução do pH das amostras.	45
Figura 6.12 - Estação piloto.	47
Figura 6.13 - Materiais utilizados na montagem da estação piloto.	49
Figura 6.14 - (a) objeto perfurador e rolha furada; (b) união do “T” ao decantador.	49

Figura 6.15 - Acumulação de flocos na tubagem de alimentação do decantador.....	50
Figura 6.16 - Extração de lamas primárias.	51
Figura 6.17 - Recolha da amostra de água residual bruta na obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro.	51
Figura 6.18 - Recolha do efluente primário.	52
Figura 6.19 - Manto de lamas após realização da purga.....	53
Figura 6.20 - Decantador após obstrução do orifício de purga.....	53
Figura 7.1 - Influência dos insolúveis de cal no pH da água residual (Fase 1).	59
Figura 7.2 - Influência dos insolúveis de cal na eficiência de remoção da CQO (Fase 2).	59
Figura 7.3 - Influência dos insolúveis de cal na eficiência de remoção dos ST (Fase 1).	59
Figura 7.4 - Influência dos insolúveis de cal na eficiência de remoção dos SST (Fase 1).....	60
Figura 7.5 – Influência da cal comercial no pH da água residual (Fase 2 – Etapa A).....	63
Figura 7.6 - Influência da cal comercial na remoção de CQO (Fase 2 – Etapa A).....	63
Figura 7.7 - Influência da cal comercial na remoção de ST (Fase 2 – Etapa A).	64
Figura 7.8 - Influência da cal comercial no pH da água residual (Fase 2 – Etapa B).....	66
Figura 7.9 - Influência da cal comercial na remoção de CQO (Fase 2 – Etapa B).....	66
Figura 7.10 - Influência da cal comercial na remoção de ST (Fase 2 – Etapa B).	67
Figura 7.11 - Influência dos insolúveis de cal no pH da água residual (Fase 3).	70
Figura 7.12 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de CQO (Fase 3).	70
Figura 7.13 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de SST (Fase 3).	71
Figura 7.14 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de azoto (Fase 3).....	71
Figura 7.15 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de fósforo (Fase 3).	71
Figura 7.16 - Influência dos insolúveis de cal no pH da água residual (Fase 4).	76
Figura 7.17 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de CQO (Fase 4).	76
Figura 7.18 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de SST (Fase 4).	76
Figura 7.19 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de azoto (Fase 4).....	77
Figura 7.20 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de fósforo (Fase 4).	77
Figura 7.21 - Influência dos insolúveis de cal no pH das águas residuais em estudo.	79
Figura 7.22 - Influência dos insolúveis de cal nas eficiências de remoção de CQO das águas residuais em estudo.	79
Figura 7.23 - Influência dos insolúveis de cal nas eficiências de remoção de SST das águas residuais em estudo.	80
Figura 7.24 - Influência dos insolúveis de cal nas eficiências de remoção de azoto das águas residuais em estudo.	80
Figura 7.25 - Influência dos insolúveis de cal nas eficiências de remoção de fósforo das águas residuais em estudo.	80
Figura 7.26 - Influência dos insolúveis de cal no pH da água residual (Fase 5).	82
Figura 7.27 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de CQO (Fase 5).	83
Figura 7.28 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de SST (Fase 5).	83
Figura 7.29 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de azoto (Fase 5).....	83

Figura 7.30 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de fósforo (Fase 5).	84
Figura 7.31 - Influencia da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO ₃ /L) no pH da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	86
Figura 7.32 - Influencia da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO ₃ /L) na eficiência de remoção de CQO da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	87
Figura 7.33 - Influencia da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO ₃ /L) na eficiência de remoção de SST da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	87
Figura 7.34 - Influencia da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO ₃ /L) na eficiência de remoção de azoto da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	88
Figura 7.35 - Influencia da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO ₃ /L) na eficiência de remoção de fósforo da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	88
Figura 7.36 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO ₃ /L) no pH da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.....	91
Figura 7.37 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO ₃ /L) na eficiência de remoção de CQO da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	92
Figura 7.38 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO ₃ /L) na eficiência de remoção de SST da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	92
Figura 7.39 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO ₃ /L) na eficiência de remoção de azoto da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	93
Figura 7.40 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO ₃ /L) na eficiência de remoção de fósforo da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.	93

Lista de abreviaturas

C_h – Carga hidráulica

CBO – Carência Bioquímica de Oxigênio

CQO – Carência Química de Oxigênio

DPA – Decantação Primária Assistida

DPC – Decantação Primária Convencional

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETAR – Estação de Tratamento de Água Residual

N_t – Azoto total

P_t – Fósforo total

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

T_{rh} – Tempo de retenção hidráulico

VLE – Valores limite de emissão

1. Introdução

A crescente expansão demográfica gera pressões na procura de água potável, a qual aumenta segundo uma taxa anual de 1%. Estima-se que a população mundial atinja entre 9,4 a 10,2 mil milhões de pessoas até 2050, aumentando significativamente esta procura. A produção agrícola e energética acompanham esta evolução, sendo ambas, atividades caracterizadas pelo elevado consumo de água (WWAD, 2018).

Estes aspetos podem levar a um acréscimo de 20 a 30% no consumo anual de água potável, atingindo os 5 500 a 6 000 km³. Este facto ilustra a necessidade de mudança no planeamento e execução de estratégias de gestão eficientes e na criação de medidas que limitem a deterioração da qualidade dos recursos hídricos (Burek *et al.*, 2016).

Em Portugal 68% da água de abastecimento provem de origens superficiais, como rios e albufeiras. A utilização destas águas exige uma maior complexidade de tratamento (ERSAR, 2017), devido à matéria coloidal que transportam, a qual se não for removida é potenciadora de riscos para a saúde humana (Davis & Edwards, 2014).

O seu tratamento é materializado através de processos de coagulação, floculação e decantação, os quais contribuem para a agregação da matéria suspensa, originando flocos com dimensão suficientemente elevada para sedimentarem graviticamente em órgãos dedicados (decantadores). As partículas não sedimentadas, são posteriormente removidas na etapa de filtração (American Water Works Association, 2003).

Do tratamento destas águas decorrem inevitavelmente subprodutos, como é o caso das lamas e dos insolúveis de cal (quando se utiliza a cal como reagente). Dado as suas propriedades químicas, o seu destino final é usualmente o aterro sanitário (PENSAAR 2020, 2015).

Com a procura crescente de água potável e consequente aumento da geração de subprodutos, esta solução torna-se insustentável do ponto de vista económico e ambiental (ERSAR, 2017). Surge assim a necessidade de procurar oportunidades para a valorização destes subprodutos.

No final do ciclo urbano da água, encontram-se as estações de tratamento de águas residuais (ETAR). As ETAR regulam a sua descarga através dos Decretos-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998, o qual impõe limites a diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos. De modo a garantir o cumprimento destes requisitos legais, as águas residuais passam por uma linha de tratamento onde é assegurada a remoção física, química e biológica dos poluentes presentes.

O tratamento biológico é geralmente realizado através de processos de lamas ativadas. Neste processo introduz-se oxigénio, o qual é utilizado pelos microrganismos presentes no tanque de arejamento, para a degradação do carbono orgânico presente na água residual. Contudo, este processo implica um elevado consumo energético, representando cerca de 40 a 65% dos custos energéticos totais de uma ETAR (FCT-UNL; & Águas de Lisboa e Vale do Tejo, 2016)

De forma a potenciar a redução destes custos, o aumento da eficiência da operação unitária anterior (decantação), possibilitando a redução da matéria orgânica afluyente ao tratamento biológico surge, cada vez mais, como uma alternativa a considerar (Feo, Gisi, & Galasso, 2012).

A decantação primária assistida (DPA) surge, assim, como alternativa à decantação primária convencional (DPC). Incluindo os processos de coagulação, floculação e sedimentação, a DPA promove um aumento das eficiências de remoção de SST, matéria orgânica, fósforo e metais pesados, possuindo igualmente a capacidade de operar com elevadas cargas hidráulicas (Figueiredo, Jordão, Junior, Dezotti, & Azevedo, 2005; Poon & Chu, 1999).

A redução da carga afluyente ao tratamento biológico, pode contribuir para a redução daqueles custos energéticos em cerca de 25% e a produção de lamas biológicas em aproximadamente 30%, comparativamente ao tratamento biológico convencional (Feo *et al.*, 2012).

Porém, a DPA carece da utilização de coagulantes, sendo aqui que se enquadram os subprodutos provenientes das ETA, como forma de aumentar a eficiência económica deste processo de tratamento. Dado os estudos emergentes referentes à valorização das lamas de ETA em DPA, surge a oportunidade de explorar um novo subproduto, os insolúveis de cal. A presente dissertação contribui para a avaliação da sua valorização como coagulante numa DPA.

2. Objetivo

A presente dissertação tem por objetivo contribuir para a avaliação do potencial de valorização dos insolúveis de cal como coagulante na operação de decantação primária assistida, em estações de tratamento de água residual (ETAR).

Para a sua prossecução foi utilizada uma amostra de insolúveis de cal, proveniente dos saturadores de cal da ETA da Asseiceira, que foi utilizada em ensaios laboratoriais de coagulação, floculação e decantação, simulados em baterias de *Jar-test*, com recurso à água residual das ETAR de Fernão Ferro, Castelo Branco e Évora.

Complementarmente aos ensaios *Jar-test*, foram igualmente efetuados ensaios numa instalação piloto, por forma a procurar simular o funcionamento daquelas operações em contínuo.

3. Revisão de literatura

3.1. Introdução

As águas contêm uma grande variedade de impurezas, potencialmente responsáveis pela ocorrência de turvação. A turvação inclui toda a matéria sólida que reduz a transparência da água, podendo potencializar riscos para a saúde humana devido à presença, na sua composição, de matéria orgânica suspensa, bactérias, protozoários e microrganismos que se podem encontrar adsorvidos a partículas ou colóides (Davis & Edwards, 2014; Grobbelaar, 2009).

A matéria sólida de maior dimensão sedimenta graviticamente, sendo facilmente removida. Contudo, as partículas com dimensões inferiores a 1µm não sedimentam num intervalo de tempo “viável”, sendo consideradas partículas não sedimentáveis. Na Tabela 3.1 apresentam-se diferentes tipos de sólidos e os tempos de sedimentação que lhes estão associados (Droste & Gehr, 2018).

Tabela 3.1 - Diâmetro, tipo e tempo de sedimentação dos diversos constituintes de turvação (Adaptado de Droste & Gehr, 2018).

Diâmetro da partícula (mm)	Tipologia da partícula	Tempo necessário para sedimentação a 3 metros de profundidade
Sedimentável		
10	Brita	0,3 segundos
1	Areia grossa	3 segundos
0,1	Areia fina	38 segundos
0,01	Lodo	33 minutos
Considerado não sedimentável		
0,001	Bactéria	55 horas
0,0001	Cor	230 dias
0,00001	Partículas coloidais	6,3 anos
0,000001		63 anos (mínimo)

As partículas coloidais apresentam normalmente uma carga superficial negativa e, dada a sua dimensão reduzida, as forças de repulsão entre colóides predominam relativamente às forças de atração de *Van der Waals*. Nestas condições, as partículas encontram-se estáveis e devido ao movimento Browniano mantêm-se em suspensão, conferindo turvação à água (Metcalf & Eddy, 2014).

A remoção da turvação é realizada através da combinação das operações unitárias de coagulação, floculação e decantação. Estes processos contribuem para a agregação da matéria suspensa, originando flocos com dimensão suficientemente elevada que sedimentam graviticamente em órgãos dedicados (decantadores), sendo posteriormente removidos nas lamas (American Water Works Association, 2003).

3.2. Coagulação

A coagulação, ou mistura rápida, é o processo físico-químico que visa a destabilização das partículas coloidais, através da adição de um coagulante. Esta destabilização pode ser atingida através de 4 mecanismos (Ghernaout & Ghernaout, 2012):

- a) Compressão da dupla camada;
- b) Adsorção e neutralização da carga;
- c) Precipitação por arrastamento;
- d) Adsorção e formação de pontes entre partículas.

3.2.1. Compressão da dupla camada

A adição de coagulantes a uma água, origina a introdução de contra íões, os quais penetram na dupla camada tornando-a mais densa e conseqüentemente mais fina. Ao envolverem a partícula, estes destabilizam-na, reduzindo a repulsão electrostática entre coloides, favorecendo a sua colisão. Caso se tratem de contra íões com elevada carga elétrica, nomeadamente íões bivalentes e trivalentes, a velocidade de compressão da dupla camada aumenta, acelerando o processo de coagulação (Wang, Hung, & Shammass, 2005).

A Figura 3.1 representa esquematicamente aquele mecanismo de coagulação. A imagem à esquerda representa o coloide logo após o doseamento de um coagulante e, posteriormente, quando ocorre a compressão da dupla camada (imagem da direita), destabilizando-o e favorecendo a colisão entre partículas.

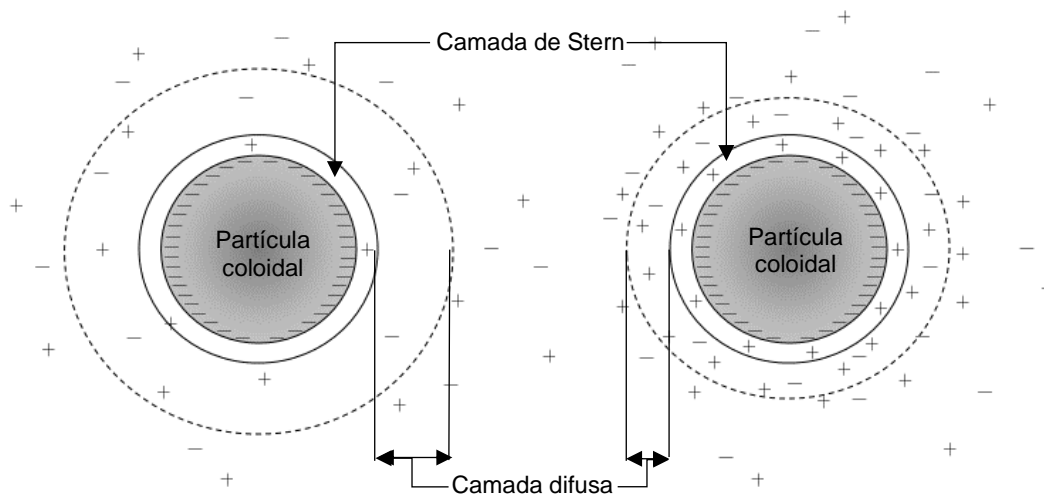


Figura 3.1 - Mecanismo de coagulação: compressão da dupla camada (adaptado de Daltin, 2011).

3.2.2. Adsorção e neutralização da carga

O potencial de uma substância química destabilizar e coagular partículas coloidais depende da sua carga. Os coagulantes com contra íões de carga positiva adsorvem-se rapidamente à superfície negativamente carregada das partículas coloidais, neutralizando-as. Esta neutralização de cargas resulta na destabilização dos coloides, reduzindo ou eliminando a sua energia de repulsão, favorecendo a sua colisão. Contudo, uma sobredosagem de contra íões pode reverter as cargas superficiais dos coloides, estabilizando-os, conferindo novamente turvação à água (Ghernaout & Ghernaout, 2012).

Na Figura 3.2 observa-se a influência da dosagem de contra íões na turvação da água, assim como na carga superficial dos coloides.

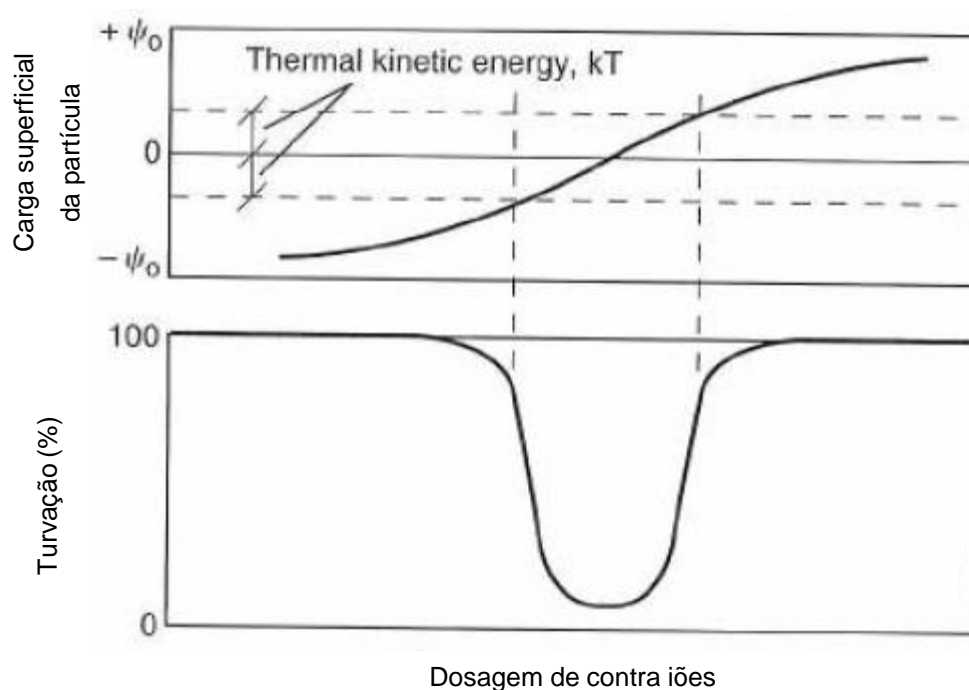


Figura 3.2 – Influência da dosagem de contra íões na carga superficial da partícula e na turvação (adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).

3.2.3. Precipitação por arrastamento

Ao introduzir-se uma dose excessiva de coagulante na água, são produzidas elevadas quantidades de agregados de hidróxidos. Estes hidróxidos possuem carga positiva e, ao precipitarem, arrastam consigo a matéria suspensa presente na água (Metcalf & Eddy, 2014).

A Figura 3.3 esquematiza o mecanismo de coagulação através da precipitação por arrastamento.

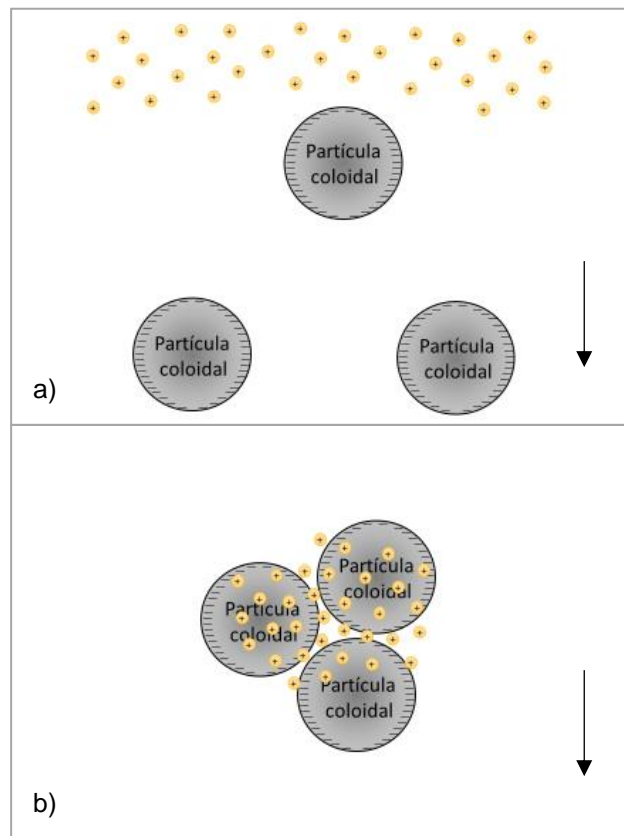


Figura 3.3 – Mecanismo de coagulação: precipitação por arrastamento (adaptado de Ghernaout & Ghernaout, 2012).

De acordo com Duan & Gregory (2003), o mecanismo de precipitação por arrastamento promove uma maior remoção de coloides comparativamente à remoção por destabilização através da neutralização de cargas. Este facto deve-se ao aumento significativo do raio de colisão, o qual ocorre devido ao aumento da concentração de sólidos na água e ao facto da estrutura dos hidróxidos ser relativamente aberta, fazendo com que mesmo os de pequena massa possuam um elevado volume.

Este autor conclui ainda que a partir de determinada dose, apesar do aumento progressivo da concentração de sólidos na água, o incremento na remoção de turvação é mínimo, gerando-se apenas uma maior quantidade de lamas.

3.2.4. Adsorção e formação de pontes entre partículas

Os polímeros possuem grupos reativos, os quais se conectam a pontos específicos na superfície da partícula coloidal, formando pontes entre elas e destabilizando o coloide. Após a ligação da primeira partícula, o remanescente da cadeia molecular do polímero estende-se pela água, unindo-se a uma nova partícula, juntando-as ou ligando-a ao polímero através de pontes. Caso não encontre outra partícula, ou exista uma sobredosagem de polímero, a porção livre da cadeia molecular envolve-se em torno da partícula original, o que pode conduzir à estabilização do coloide (Ghernaout & Ghernaout, 2012).

Outro fator que pode levar à estabilização dos coloides neste mecanismo de coagulação é a quebra das pontes de ligação entre o polímero e as partículas, libertando-as. Isto pode acontecer devido à agitação agressiva ou prolongada na fase de coagulação (Wang *et al.*, 2005).

Na Figura 3.4 encontra-se esquematizado este mecanismo de coagulação.

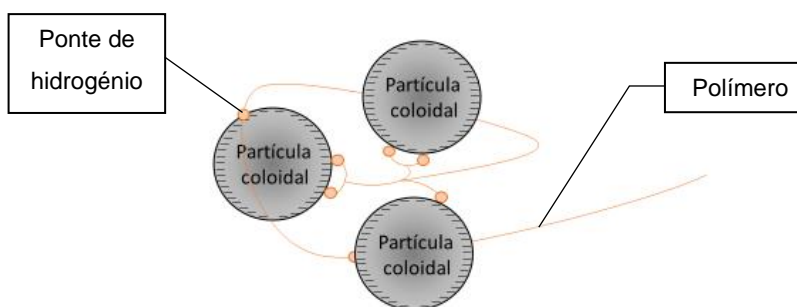


Figura 3.4 - Mecanismo de coagulação: adsorção e formação de pontes entre partículas (adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).

3.3. Coagulantes

3.3.1. Introdução

Os compostos químicos com maior utilização no tratamento de água para abastecimento e de águas residuais são os sais metálicos (alumínio e ferro), a cal e os polieletrólitos. Estes dois últimos são geralmente utilizados como floculantes, exceto quando não é necessário proceder à remoção de fósforo (Minton & Carlson, 1976).

A eficiência do processo de coagulação depende do pH, do tipo e dose de coagulante aplicada (Tang, Xiao, & Wang, 2015).

Stumm e O'Melia (1968), dividem a dosagem de coagulantes em quatro zonas:

- Zona 1 – A suspensão encontra-se estável, não existe coagulante suficiente para a destabilização coloidal;
- Zona 2 – Dose suficiente para ocorrer a neutralização de cargas, destabilizando os coloides;
- Zona 3 – Elevadas doses de coagulante potenciam a reversão das cargas coloidais, estabilizando a suspensão;
- Zona 4 – Sobredosagem de coagulante. O mecanismo de coagulação nesta zona é o de precipitação por arrastamento.

A dose que inicia e finaliza cada zona depende da concentração de partículas coloidais e do valor de pH da água.

Existem quatro tipos de sistemas coloidais, os quais variam de acordo com a concentração de partículas coloidais e o valor de pH da água (Wang *et al.*, 2005):

- Tipo I: Elevada concentração de coloides, baixa alcalinidade. Este é o sistema cujo tratamento é mais facilitado. Numa água residual com valores de pH baixos (4 – 6), os sais metálicos produzem hidróxidos, os quais se encontram positivamente carregados. Estes destabilizam os coloides negativamente carregados através do mecanismo de adsorção e neutralização de cargas. A elevada concentração de partículas permite uma maior colisão entre as mesmas, favorecendo a formação de flocos.
- Tipo II: Elevada concentração de coloides, elevada alcalinidade. A destabilização neste tipo de sistema coloidal é semelhante à do Tipo I, materializando-se no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas. Contudo, é necessária a redução da elevada alcalinidade no sistema, existindo duas abordagens possíveis para tal: dosear coagulante suficiente para o consumo do excesso de alcalinidade, provocando a formação de hidróxidos positivamente carregados ou, adição de ácido com intuito de diminuir o pH antes do doseamento do coagulante.
- Tipo III: Baixa concentração de coloides, elevada alcalinidade. Dada a reduzida probabilidade de colisão entre partículas, causada pela baixa concentração de coloides, o mecanismo de coagulação adequado a este tipo de sistema coloidal é a precipitação por arrastamento, através do sobre doseamento de coagulante. Em alternativa a este método, poderá elevar-se a concentração de partículas presentes na solução através da adição de um floculante, originando, conseqüentemente, o aumento da taxa de colisão de partículas. Posteriormente será necessária a redução da dose de coagulante, garantindo a adsorção e neutralização de cargas.

- Tipo IV: Baixa concentração de coloides e baixa alcalinidade. Este é o sistema coloidal que apresenta maior complexidade de tratamento. A reduzida concentração de coloides provoca a diminuição da taxa de colisão entre partículas, inviabilizando uma coagulação eficiente através do mecanismo de adsorção e neutralização de cargas. Por outro lado, a baixa alcalinidade e, consequentemente, o baixo valor de pH da água residual, impossibilita uma coagulação eficiente através do mecanismo de precipitação por arrastamento. De modo a obter-se uma coagulação eficiente neste tipo de sistemas, é necessário a adição de floculante, com o propósito de aumentar a concentração de coloides na suspensão. A cal é o composto químico comumente utilizado nestes sistemas, dado que origina não só o aumento da concentração de coloides, mas também da alcalinidade da suspensão.

Dada a complexidade do processo e o elevado número de variáveis envolvidas, na maioria dos casos não é possível prever o melhor tipo de coagulante a aplicar, dose ou pH ótimo, sendo necessária uma simulação laboratorial através de um *Jar-test*. Esta simulação permite uma gestão eficiente da utilização dos coagulantes, evitando a sua sobre dosagem e consequente produção de um elevado volume de lamas (Wang *et al.*, 2005).

A temática da utilização dos coagulantes adquire especial relevância, uma vez que a sua procura tem vindo a aumentar, devido ao incremento demográfico e às alterações climáticas. Estes fatores afetam a qualidade dos recursos naturais de água doce. Só no Reino Unido, a indústria do tratamento de água consome anualmente mais de 325 000 toneladas de coagulantes, produzindo mais de 182 000 toneladas de lamas desidratadas, resultando num custo de 46 milhões de euros e 10 milhões de euros, respetivamente (valores ajustados para a inflação dos preços em 2012) (Keeley, Smith, Judd, & Jarvis, 2014).

Assim, as estações de tratamento tem investido na procura de alternativas que sejam economicamente vantajosas e ambientalmente sustentáveis no âmbito da gestão dos coagulantes e no tratamento e eliminação de lamas geradas (Keeley *et al.*, 2014; Parsons & Daniels, 1999).

A recuperação do coagulante presente nas lamas, permite não só a sua reciclagem, mas também uma redução significativa do volume de lamas gerado (Parsons & Daniels, 1999).

Outras alternativas advêm da reutilização dos subprodutos e resíduos produzidos nas estações de tratamento de água, sendo nesta categoria que se enquadram os insolúveis de cal. Este novo potencial coagulante surge como subproduto da produção de água de cal.

Dada a escassez de investigação desenvolvida relativamente à sua utilização enquanto coagulante, a presente dissertação baseia-se nos mecanismos de coagulação da cal comercial, uma vez que esta partilha o mesmo fator de coagulação dos insolúveis de cal, o ião Ca^{2+} .

3.3.2. Sais metálicos

A química inerente aos sais metálicos é complexa. Quando adicionados a um meio aquoso, dissociam-se em íons metálicos, formando, através de reações de hidrólise, hidróxidos metálicos positivamente carregados. (Sillanpää, Ncibi, Matilainen, & Vepsäläinen, 2018).

Nas reações de hidrólise estes íons consomem alcalinidade, diminuindo o valor de pH da água residual. A magnitude desta redução depende do efeito tampão da água. Um efeito de tampão adequado impede uma diminuição brusca do valor de pH, evitando problemas operacionais na instalação (van Dijk, 2007).

Caso a água residual não possua alcalinidade suficiente para reagir com a totalidade do sal metálico doseado, é necessária a adição de uma fonte de alcalinidade. Dado o seu cariz económico, a cal é o químico mais comumente utilizado para esse efeito, promovendo igualmente a formação de precipitados (Wang *et al.*, 2005).

A quantidade e variedade de espécies de hidróxidos formados nas reações de hidrólise depende do pH e da solubilidade mínima do coagulante. Na Figura 3.5 observa-se a variação das espécies de alumínio (Figura 3.5 a) e de ferro (Figura 3.5 b) formadas nas reações de hidrólise com a variação da concentração molar logarítmica e do pH.

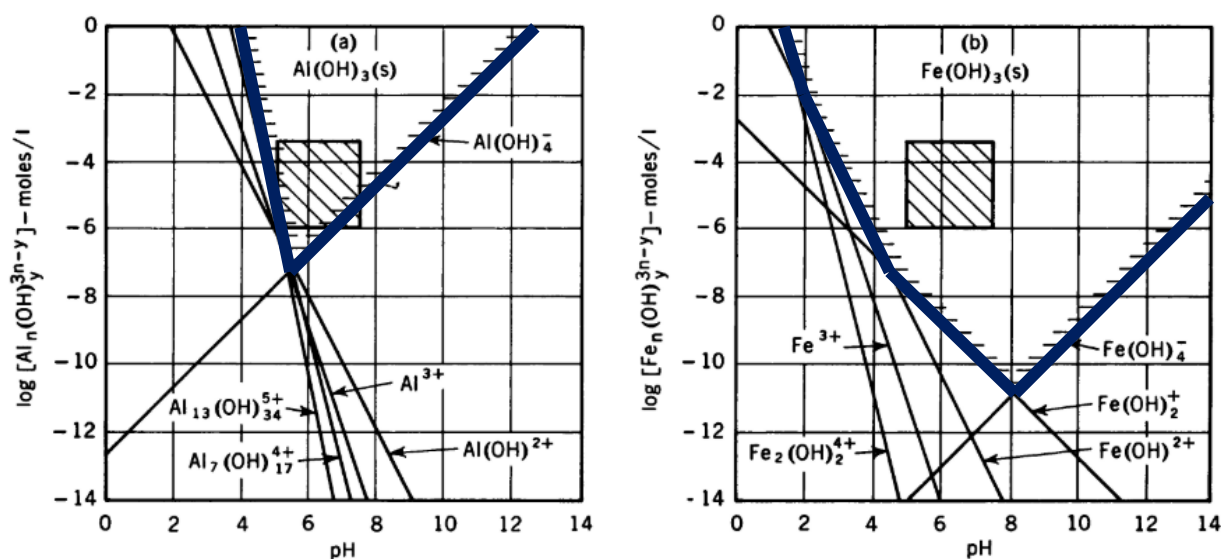


Figura 3.5 – Diagrama de solubilidade dos sais de Al^{3+} (a) e Fe^{3+} (b), relativamente à concentração molar e ao pH (Adaptado de Stumm & O'Melia, 1968).

Verifica-se a ocorrência do mínimo de solubilidade para valores de pH próximos de 6 e 8, referentes ao alumínio e ferro, respetivamente. Os hidróxidos destes sais metálicos precipitam nas zonas acima da linha representada a azul (Metcalf & Eddy, 2014).

As características da água afluyente e fatores físicos como a temperatura e as condições de mistura, influenciam o valor de pH ótimo destes sais. (Davis & Edwards, 2014). Assim, a determinação do pH e da dosagem ótima do coagulante deverá ser realizada regularmente, com recurso a ensaios *Jar-test*. Este conhecimento periódico possibilita o aumento da eficiência de utilização do coagulante e do processo ao qual é aplicado (Metcalf & Eddy, 2014; Sillanpää *et al.*, 2018).

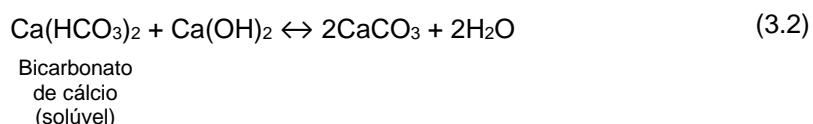
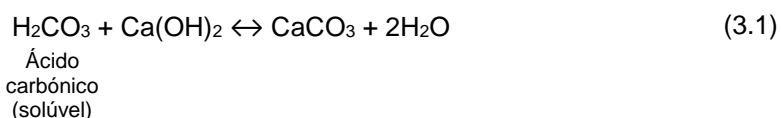
A Tabela 3.2 apresenta alguns exemplos de pH ótimos encontrados por diferentes autores.

Tabela 3.2 - pH ótimo de coagulação dos sais de alumínio e ferro, segundo alguns autores consultados.

	Alumínio	Ferro	Referência
pH ótimo	5,5 – 7,7	4,5 – 7	(Sillanpää <i>et al.</i> , 2018)
	5 – 8	3,5 – 6,5 e >8,5	(Wang <i>et al.</i> , 2005)
	7	6 – 8	(van Dijk, 2007)
	5,5 – 6,3	4,5 – 5,5	(Droste & Gehr, 2018)

3.3.3. Cal

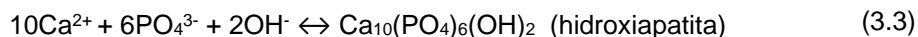
A cal reage com o ácido carbónico (equação (3.1)) e com a alcalinidade (equação (3.2)) presente na água, formando precipitados de carbonato de cálcio (Metcalf & Eddy, 2014). O aumento do carbonato de cálcio numa água favorece a colisão entre partículas, incrementando a formação de flocos (Minton & Carlson, 1976).



Dada a reduzida taxa de dissolução da cal, parte do seu doseamento não se dissolve na operação de coagulação. Assim, torna-se necessário a adição de elevadas quantidades de cal em condições de mistura rápidas e intensas, que permitam a sua dispersão total na água residual, favorecendo as reações descritas (Marani, Ramadori, & Braguglia, 2004; Martel, Digiano, & Pariseau, 1975).

Em alternativa ao sobre doseamento de cal, este coagulante pode ser doseado em conjunto com um sal metálico. Esta junção permite uma redução drástica da quantidade de cal necessária, possibilitando também a formação de precipitados metálicos. Por exemplo, o sulfato de ferro (II) não tem capacidade de formar precipitados, pelo que a sua utilização requer quase sempre a adição de cal (Metcalf & Eddy, 2014).

Ao contrário dos sais metálicos, a cal confere alcalinidade à água residual, aumentando o seu valor de pH. Ao ultrapassar o valor de pH 10, o excesso de cálcio reage com os fosfatos presentes na água (equação (3.3)), formando precipitados de hidroxiapatita. A solubilidade da hidroxiapatita diminui à medida que o pH aumenta (Kolarik & Priestley, 1995).



A quantidade de cal necessária à precipitação de fósforo varia normalmente entre 1,4 a 1,5 vezes a alcalinidade total presente na água. Deste modo, o seu doseamento não depende da quantidade de fósforo que se pretende remover, mas da alcalinidade natural da água residual (Figura 3.6) (Kolarik & Priestley, 1995; Metcalf & Eddy, 2014).

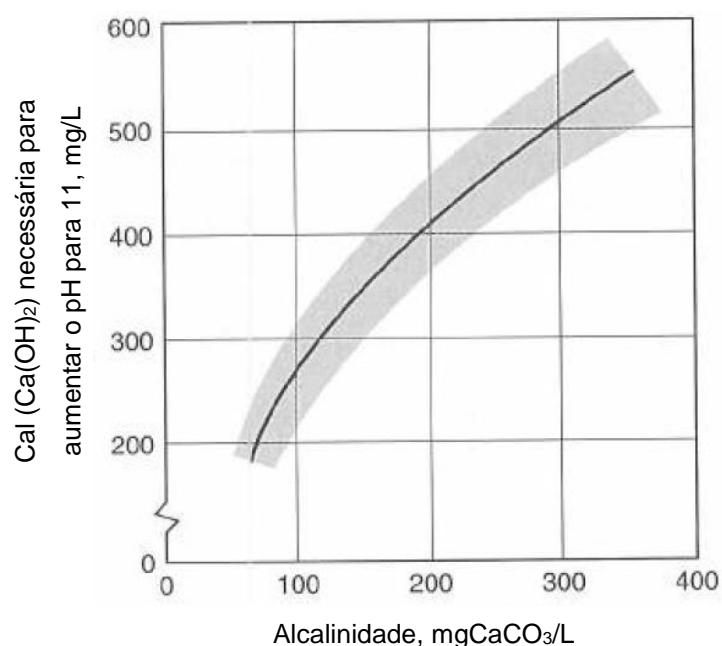
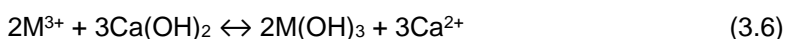
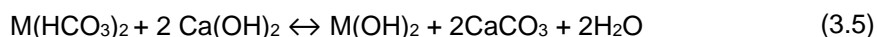
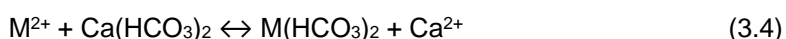


Figura 3.6 - Quantidade de cal necessária para atingir o valor de pH de 11 em função da alcalinidade presente na água (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).

A utilização da cal possibilita também a remoção de metais pesados presentes na água residual, segundo as reações químicas (Kolarik & Priestley, 1995):



Onde M^{2+} e M^{3+} são íons bivalentes e trivalentes, respetivamente, de metais pesados.

A adição da cal no tratamento de água residual pode ser efetuada no afluente bruto e/ou no efluente final. Quando introduzida no afluente bruto, pode conferir valores de pH superiores a 9,5, perturbando a atividade biológica no tratamento secundário, diminuindo a sua eficiência (Metcalf & Eddy, 2014). Se doseada no efluente final poderá conceder valores de pH superiores ao máximo regulamentado pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998. Desta forma, é necessário um ajuste de pH em qualquer uma das etapas.

Para a diminuição do valor de pH, as técnicas mais utilizadas são a recarbonatação com dióxido de carbono e a adição de minerais ácidos (Kolarik & Priestley, 1995).

Os custos adicionais associados à utilização da cal como coagulante, conjuntamente com outros constrangimentos (aumento da quantidade de lamas geradas; problemas de operação e manutenção associados ao armazenamento, manuseamento e utilização), contribuem para o favorecimento da utilização dos sais metálicos em detrimento da cal (Metcalf & Eddy, 2014).

A Tabela 3.3 apresenta os resultados de vários autores relativamente à utilização da cal como coagulante.

Tabela 3.3 - Doses de cal aplicadas, pH induzidos e eficiências de remoção atingidas.

Tipo de ensaio	pH	Dose (mgCa(OH) ₂ /L)	Remoção de CBO (%)	Remoção de CQO (%)	Remoção de SST (%)	Remoção de fósforo (%)	Referência
Piloto	9,5	200 - 300	76	76	-	90	(Villiers, Berg, Brunner, & Masse, 1970)
Piloto	9,5 - 9,6	-	60	-	77	80	(Kolarik & Priestley, 1995)
Piloto	9	152 - 327	-	55 - 70	35 - 70		(Marani, Ramadori, & Braguglia, 2004)
Jar-test	11,5	380	-	-	-	<1 mg/L	(Martel <i>et al.</i> , 1975)
Piloto	11,6	300 - 400	-	75	81	93	
Piloto	11	400	69	-	76	75	(Horstkotte, Niles, Parker, & Caldwell, 1974)
	11,5	500	74	-	79	90	
Piloto	9,5	150	60	-	90	80	(Schmid & Mckinney, 1969)

3.4 Floculação

A floculação consiste na agregação dos pequenos flocos originados na coagulação, em flocos de maiores dimensões. A taxa de agregação é determinada pela taxa de colisão entre flocos. À medida que estes aumentam de tamanho, tornam-se mais frágeis, pelo que a velocidade de agitação nesta operação deve ser reduzida, de modo a não separar ou quebrar os flocos formados. A velocidade do caudal nas câmaras de floculação deve ser mantida entre os 0,0025 m/s e os 0,0076 m/s (American Water Works Association, 2003).

Existem dois tipos de floculação: microfloculação e macrofloculação. A microfloculação, também designada por floculação pericinética, consiste na agregação de partículas com diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$ através do seu movimento térmico aleatório (movimento Browniano) (Figura 3.7) (Metcalf & Eddy, 2014).

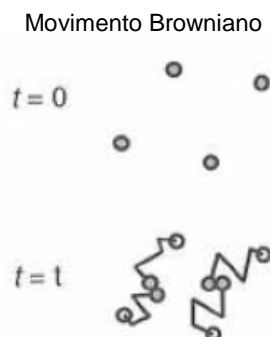


Figura 3.7 - Microfloculação (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).

A macrofloculação, ou floculação ortocinética, é o termo utilizado para a agregação de partículas com diâmetro superior a $1\mu\text{m}$, podendo ser materializada através da alteração do gradiente de velocidade ou de uma sedimentação diferenciada (Figura 3.8) (Metcalf & Eddy, 2014).

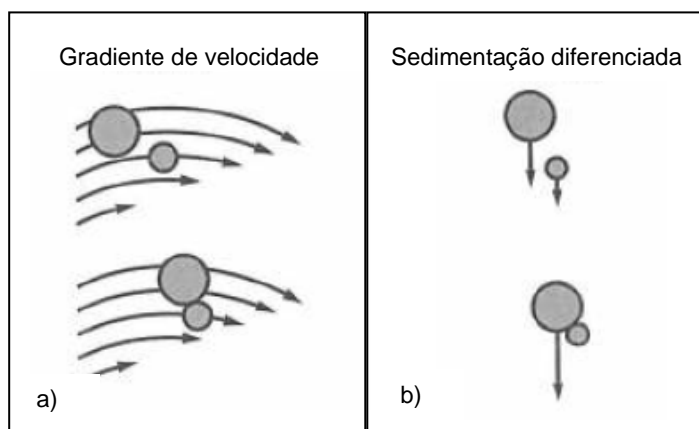


Figura 3.8 – Macrofloculação conceptualizada pela alteração do gradiente de velocidade (a) e pela sedimentação diferenciada (b) (Adaptado de Metcalf & Eddy, 2014).

A primeira (Figura 3.8 a)), é a técnica mais comumente utilizada no tratamento de água para abastecimento. Nesta, as partículas de maior dimensão movimentam-se na água a uma maior velocidade, colidindo com as partículas de menor velocidade, agregando-se. A segunda (Figura 3.8 b)), é a técnica habitualmente utilizada no tratamento de águas residuais. Neste processo, as partículas de maior dimensão têm uma velocidade de sedimentação superior às de menor dimensão e, ao precipitarem, colidem com estas, agregando-as (Metcalf & Eddy, 2014).

Na floculação é comum a adição de polieletrólitos. Estes polímeros são utilizados com o propósito de aumentar a eficiência desta operação, através do mecanismo de adsorção e formação de pontes entre partículas (Wilts, Herzberger, & Long, 2018).

3.5. Decantação primária assistida

3.5.1. Introdução

A decantação primária assistida (DPA) consiste na adição de um composto químico no tratamento primário de uma ETAR, promovendo a coagulação, floculação e sedimentação da matéria suspensa presente na água residual (Neupane, Riffat, Murthy, Peric, & Wilson, 2008).

Esta técnica surge em alternativa ao tratamento primário convencional, possibilitando um aumento das eficiências de remoção de SST, matéria orgânica, fósforo e metais pesados, possuindo igualmente a capacidade de operar com elevadas cargas hidráulicas (Figueiredo *et al.*, 2005; Poon & Chu, 1999).

Figueiredo *et al.* (2005) e Cabral *et al.* (2000), demonstram nos seus estudos que o funcionamento de uma DPA pode decorrer sem problemas operacionais com cargas hidráulicas duas vezes superiores às praticadas numa decantação primária convencional (DPC).

A Tabela 3.4 apresenta uma síntese comparativa entre os valores de referência das eficiências de remoção de uma DPC e de uma DPA.

Tabela 3.4 - Eficiências de remoção de CBO, CQO, SST e P_t em decantação primária convencional e assistida.

Tipo de decantação	Eficiência de remoção (%)				Referências
	CBO	CQO	SST	P_t	
DPC	25 - 40	-	50 - 70	-	(Metcalf & Eddy, 2014) ¹
	25 - 40	-	50 - 70	5 - 10	(Feo <i>et al.</i> , 2012) ¹
	30	-	55	10	(Poon & Chu, 1999) ¹
	30	-	50	-	(Odegard, 1998) ¹
DPA	50 - 80	-	80 - 90		(Metcalf & Eddy, 2014) ¹
	40 - 80	30 - 70	60 - 90	65 - 95	(Feo <i>et al.</i> , 2012) ²
	55 - 80	-	70 - 90	65 - 95	(Poon & Chu, 1999) ¹
	50 - 66	55 - 75	80 - 95	82 - 87	(Figueiredo <i>et al.</i> , 2005) ²

¹valores teóricos

²valores obtidos à escala real

Assim, a utilização de uma DPA ao invés de uma DPC apresenta vantagens económicas, sendo adequada a cidades de rápido crescimento populacional, regiões com elevada migração sazonal e países em desenvolvimento (Xu, Yan, Wang, & Li, 2009; Xu, Yan, Wang, & Wang, 2009).

O desempenho da DPA depende das características da água residual afluyente (turvação, CBO, CQO e SST) e da distribuição do tamanho das partículas. Devido à sua variabilidade, a realização de um *Jar-test* ou de um ensaio piloto com a finalidade de conhecer as suas propriedades aporta inúmeras vantagens à operacionalização de uma ETAR, tais como (Feo, Gisi, & Galasso, 2008; Neupane *et al.*, 2008):

- prever a dose de coagulante necessária, contribuindo para uma gestão eficiente da sua utilização;
- análise e antecipação de ineficiências operacionais;
- conhecer as tendências sazonais;
- providenciar indicadores de qualidade da água residual bruta afluente permitindo a análise comparativa com outras ETAR da região ou país.

3.5.2. Implementação em ETAR

Na construção de novas ETAR, a utilização de uma DPA viabiliza a redução do tamanho dos órgãos subsequentes, através das elevadas eficiências de remoção e da sua capacidade para operar com elevadas cargas hidráulicas (Feo *et al.*, 2008; Sarparastzadeh, Saeedi, Naeimpoor, & Aminzadeh, 2007). Estes fatores possibilitam a diminuição dos custos de capital fixo, operação e manutenção (Cabral *et al.*, 2000).

A implementação da DPA é igualmente compatível com a reabilitação de ETAR existentes, dispensando qualquer tipo de intervenção estrutural significativa, permitindo uma poupança no investimento inicial de construção e na área de implantação (Feo *et al.*, 2012).

A aplicação de uma DPA pode ser útil nos seguintes casos (Feo *et al.*, 2012):

- ETAR localizada numa região com elevada migração sazonal;
- ETAR onde o processo de lamas ativadas opere com um F/M elevado;
- ETAR com problemas na gestão das águas residuais industriais afluentes.

A DPA conceptualiza-se segundo o esquema representado na Figura 3.9:

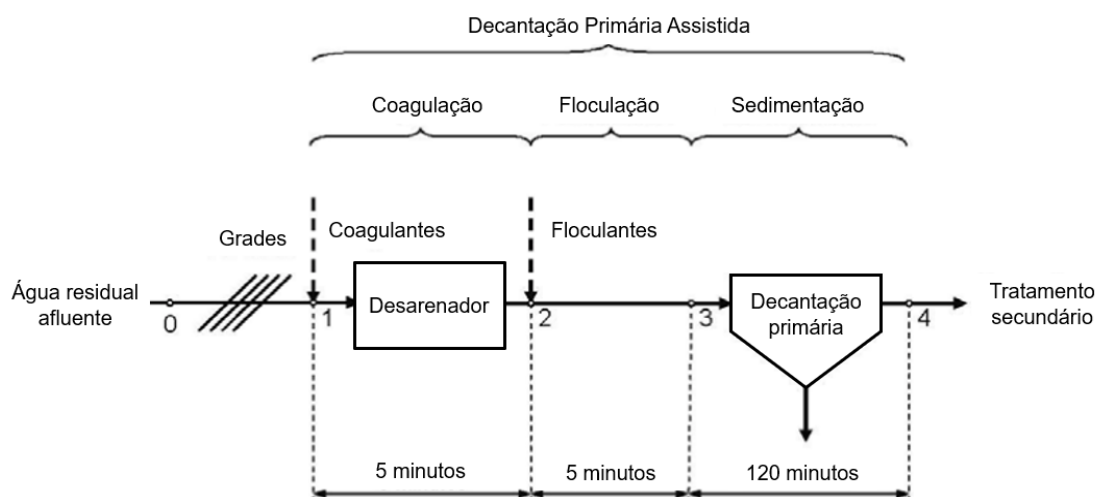


Figura 3.9 - Esquema de uma decantação primária assistida (adaptado de Feo *et al.*, 2012).

Os maiores constrangimentos associados à utilização de uma DPA, dizem respeito ao custo dos coagulantes utilizados e à excessiva produção de lamas (a qual pode ser 1,5 a 2 vezes superior às lamas geradas numa DPC) (Figueiredo *et al.*, 2005; Xu, Yan, Wang, & Wang, 2009).

3.5.3. Influência nos processos de tratamentos subsequentes

a) Tratamento biológico

O aumento da eficiência do tratamento primário apresenta duas principais vantagens: a redução da carga afluente às etapas seguintes de tratamento; e o aumento da eficiência do tratamento biológico, através da redução do tamanho das partículas afluentes (Marani, Ramadori, Renzi, Braguglia, & Di Pinto, 2004; Neupane *et al.*, 2008).

A redução da carga afluente ao tratamento biológico, diminui os seus custos energéticos em cerca de 24%, diminuindo igualmente a produção de lamas biológicas em cerca de 30%, comparativamente com o tratamento biológico convencional (Feo *et al.*, 2012).

A utilização de uma DPA poderá, contudo, trazer desvantagens ao tratamento biológico. A variação do valor de pH induzida pelo coagulante pode perturbar a atividade dos microrganismos, diminuindo a sua eficiência de remoção (Feo *et al.*, 2012).

Aquando a utilização da cal como coagulante, é expectável que o valor de pH do efluente primário varie entre 9,5 e 11,5. Lijklema (1969), mediu a atividade biológica de um sistema de lamas ativadas, através da taxa de oxigénio e da sua remoção de CQO, concluindo que este não é afetado para valores de pH entre 7 e 9,5. Porém, um valor acima de 9,5, reduz a atividade biológica presente no tanque de arejamento, impedindo a floculação satisfatória das lamas.

Apesar da possível redução do valor de pH do efluente primário através da recarbonatação, é preferível que esta aconteça de modo natural no tratamento biológico, minimizando os custos associados (Minton & Carlson, 1976).

A nitrificação, permite para além da remoção de azoto e diminuição das necessidades de oxigénio, reduzir o pH do efluente primário de modo natural (Black & Lewandowski, 1969). Contudo, uma elevada remoção de matéria orgânica no tratamento primário, pode conduzir a um eventual déficit de carbono necessário ao processo de desnitrificação (Feo *et al.*, 2012).

A redução do valor de pH no tratamento biológico poderá também ser alcançada através da recirculação de lamas, uma vez que estas apresentam um valor de pH inferior ao do efluente primário. Caso não se verifique a sua diminuição, deverá recorrer-se à recarbonatação (Minton & Carlson, 1976).

A recarbonatação pode ser intercalada com a redução natural do pH através da atividade biológica, reduzindo o recurso a esta operação e, consequentemente, minimizando os custos (Minton & Carlson, 1976).

b) Gestão das lamas geradas

A utilização de coagulantes e consequente aumento das eficiências de remoção, contribuem para a geração de uma elevada quantidade de lamas primárias (Feo *et al.*, 2008).

O custo referente à eliminação das lamas é um fator de extrema importância nos custos operacionais de uma ETAR, tendo um peso de entre 30 a 50% da sua totalidade (Xu, Yan, Wang, & Wang, 2009).

A DPA melhora as características químicas das lamas biológicas, as quais, ao serem tratadas separadamente, podem ser diretamente reutilizadas na agricultura, devido ao seu elevado valor nutritivo e à presença negligenciável de patogénicos e micro poluentes (Feo *et al.*, 2012).

Mininni *et al.* (2004), evidencia a conveniência em separar as lamas primárias das secundárias antes do seu tratamento e eliminação, uma vez que estas possuem características físicas distintas. As primárias podem ser espessadas, digeridas e desidratadas mecanicamente, com eficiência bastante superior ao tratamento realizado com a mistura das duas lamas. Após tratamento, as lamas primárias podem ser incineradas.

O elevado teor de coagulantes presente nas lamas, faz com que a sua recuperação seja bastante vantajosa, uma vez que permite a redução do volume das lamas geradas e dos custos associados à sua eliminação (Parsons & Daniels, 1999).

Este processo de recuperação pode ser alcançado através de quatro mecanismos: acidificação, basificação, permuta iónica e sistema de membranas (Xu, Yan, Wang, & Wang, 2009).

A acidificação é o processo mais eficiente e de baixo custo. Porém, pode levantar problemas como a dissolução dos metais pesados e dos colóides presentes nas lamas aquando a redução do pH (Xu, Yan, Wang, & Li, 2009).

Apesar dos coagulantes recuperados apresentarem eficiências inferiores aos coagulantes comerciais, estes podem ser neutralizados e doseados em conjunto (Parsons & Daniels, 1999). Parsons & Daniels (1999) indicam que a mistura de 50:50 de sulfato de ferro comercial e recuperado, atinge remoções superiores a 90% de SST e P_t e remoções superiores a 50% de CQO.

Assim, a recuperação e reutilização dos coagulantes afigura-se como medida sustentável e de elevado custo-benefício, sendo a redução do volume de lamas proporcional à eficiência de recuperação dos coagulantes (Xu, Yan, Wang, & Li, 2009).

c) Digestão anaeróbia

O aumento das lamas geradas através da DPA torna-se vantajoso quando associado à produção de biogás através da digestão anaeróbia (Feo *et al.*, 2012).

As lamas primárias provenientes da DPA possuem reduzido teor de matéria orgânica e elevado teor de coagulantes inorgânicos. Deste modo, a utilização de coagulantes orgânicos ao invés dos sais metálicos, aumenta o teor orgânico das lamas, potenciando a produção de biogás (Feo *et al.*, 2012).

Feo *et al.* (2012), concluíram que a transição de uma DPC para uma DPA com tratamento de lamas mistas, resulta num aumento da produção de biogás em cerca de 11%. No entanto, caso a mudança se efetue para uma DPA com tratamento separativo de lamas, nas quais as biológicas se destinem à agricultura, obtém-se um decréscimo de 17% na produção de biogás. Este decréscimo advém da reduzida quantidade de lamas afluentes ao digestor, ainda que a sua produção por m³ seja superior. Através deste estudo verifica-se que as lamas primárias são mais aptas para a produção de biogás do que a mistura de lamas.

Minton & Carlson (1976), estimaram o teor orgânico nas lamas mistas, o qual representa entre 40 a 70% do seu total. Deste, apenas 20 a 35% é convertido em biogás na digestão anaeróbia. A adição de cal à água residual reduz o teor orgânico das lamas, tornando a eficiência da digestão anaeróbia questionável.

d) Desidratação e eliminação

Recorrendo aos sais metálicos, Poon & Chu (1999), referem que as lamas geradas através da DPA são de fácil desidratação, o que favorece a redução dos custos associados a este processo e à sua eliminação. Contrariamente, Feo *et al.* (2008) e Xu *et al.* (2009), indicam que estas lamas são de difícil espessamento e desidratação, provocando um acréscimo nos custos relativos à sua desidratação e eliminação.

Minton & Carlson (1976), concluíram, através de um ensaio piloto, que o doseamento de cal na água residual bruta diminui o SVI das lamas geradas de 250 mL/g (sem adição de cal) para 100 mL/g, promovendo o seu espessamento. Os mesmos autores indicam que as lamas geradas a um pH de 11 podem atingir, após espessamento, uma concentração de sólidos de 9%, sendo que as lamas geradas a um pH de 10,2 apenas alcançam uma concentração de sólidos de 4,5%.

A desidratação das lamas geradas no tratamento de águas residuais com recurso à cal, ocorre facilmente através da utilização de centrífugas (Culp, Wesner, & Culp, 1978).

Van Fleet *et al.* (1974), alimentou uma centrífuga com concentração de lamas entre os 8 e os 12%, atingindo valores de 27 a 34% nas lamas desidratadas e uma captura de sólidos de 97% (a dose de polímero utilizada no estudo foi de 0,5 kg/m³). Parker *et al.* (1974), operou a centrífuga

a uma taxa de alimentação entre 11,3 a 52,9 L/min, obtendo uma captura de sólidos entre 63 a 86%.

A forma como o pH mínimo de solubilidade afeta a eficiência da centrífuga não é conhecido (Minton & Carlson, 1976), no entanto Parker *et al.* (1974) e Van Fleet *et al.* (1974), operaram as centrífugas a um pH de 11.

4. Plano Experimental

Com a finalidade de avaliar o desempenho dos insolúveis de cal como coagulante, estudou-se a sua eficiência relativamente à remoção de CQO e sólidos em águas residuais originárias de três ETAR distintas: Fernão Ferro, Castelo Branco e Évora. Estas eficiências foram determinadas através da realização de ensaios *Jar-test*, tendo-se procurado identificar o intervalo ótimo de dosagem.

De modo a aferir a viabilidade de utilização dos insolúveis de cal em alternativa à cal comercial, realizou-se uma análise comparativa entre os seus potenciais de remoção. Complementarmente, efetuou-se uma análise mais abrangente do seu potencial nos casos de estudo das ETAR de Castelo Branco e Évora, avaliando-se, para além dos parâmetros anteriormente referidos, a eficiência de remoção de nutrientes (fósforo total e azoto total).

Numa última fase desenvolveu-se, como complemento aos ensaios *Jar-test*, uma estação piloto. Esta permitiu simular com uma maior precisão o potencial de remoção dos insolúveis de cal, produzindo resultados em contínuo, refletindo com maior aproximação os resultados que seriam expectáveis à escala real.

O plano experimental encontra-se sintetizado na Tabela 4.1 e nos parágrafos seguintes.

Tabela 4.1 - Plano experimental.

Fase	Procedimento
1	Caracterização dos insolúveis de cal;
	Caracterização da água residual bruta proveniente da ETAR de Fernão Ferro;
	<i>Jar-test</i> ;
	Caracterização dos sobrenadantes do <i>Jar-test</i> ;
2	Caracterização da cal comercial;
	Caracterização da água residual bruta proveniente da ETAR de Fernão Ferro;
	<i>Jar-test</i> ;
	Caracterização dos sobrenadantes do <i>Jar-test</i> .
3	Caracterização da água residual, bruta e à saída do <i>Sedipac</i> da ETAR de Castelo Branco;
	<i>Jar-test</i> ;
	Caracterização dos sobrenadantes do <i>Jar-test</i> .
4	Caracterização da água residual, bruta e à saída do decantador primário da ETAR de Évora;
	<i>Jar-test</i> ;
	Caracterização dos sobrenadantes do <i>Jar-test</i> .
5	Identificação do intervalo de dosagem em consonância com os limites legais de pH;
	<i>Jar-test</i> ;
	Caracterização dos sobrenadantes do <i>Jar-test</i> .
6	Caracterização da água residual bruta proveniente da ETAR de Fernão Ferro;
	Estação Piloto;
	Caracterização periódica do efluente proveniente da estação piloto.

Fase 1

Caracterizou-se inicialmente a amostra de insolúveis de cal proveniente da ETA da Asseiceira, a qual se utilizou como coagulante nas fases 3, 4, 5 e 6.

Após identificação das características dos insolúveis de cal, avaliou-se o seu desempenho enquanto coagulante numa água residual.

O objetivo desta primeira fase consiste na definição de um intervalo de dosagem ótimo, tendo como principal critério a remoção de CQO e de SST. Este intervalo foi posteriormente estudado nas fases 2, 3 e 4.

Fase 2

Encontrado o intervalo de dosagem ótimo na fase 1, efetuou-se uma análise comparativa entre as eficiências de remoção obtidas e as eficiências dos estudos consultados.

É de notar que nesses estudos a cal é doseada com o intuito de remover nutrientes, sendo para tal necessário grandes quantidades de coagulante. Dada a discrepância da quantidade de cal doseada, testou-se o desempenho da cal comercial no intervalo de dosagem ótimo definido na fase 1 e num intervalo que englobou as dosagens dos diversos autores.

O objetivo desta fase foi o de comparar a eficiência destes dois coagulantes e, consequentemente, verificar a viabilidade da utilização dos insolúveis de cal.

Fase 3 e 4

As fases 3 e 4 têm como objetivo avaliar o potencial dos insolúveis de cal na água residual afluyente às ETAR de Castelo Branco e de Évora, respetivamente.

Nestas fases, além dos parâmetros analisados anteriormente, procurou-se igualmente conhecer o potencial de remoção de nutrientes.

Fase 5

Nesta fase, avaliou-se o potencial de remoção de CQO, sólidos e de nutrientes na água residual afluyente à ETAR de Évora, num intervalo de concentração inferior ao anteriormente doseado.

O objetivo desta fase foi o de encontrar a dose máxima de insolúveis de cal que confira à água residual um pH entre 6,0 e 9,0, compreendendo de que modo variam as eficiências de remoção dos parâmetros seleccionados em doses mais baixas.

Fase 6

A fase 6 surge como complemento ao estudo laboratorial, que se desenvolveu em ensaios de *Jar-test*. Na estação piloto, que simula uma decantação primária assistida, foram realizados quatro ensaios: dois utilizando a dose ótima relativa à remoção de CQO e SST e dois utilizando a dose máxima que confere à água residual um pH de 9,0. A realização de ensaios em contínuo, possibilitou a obtenção de resultados que se aproximam dos esperados à escala real.

Esta análise permitiu uma percepção mais clara do potencial dos insolúveis de cal.

5. Caso de Estudo

O caso de estudo incidiu sobre a ETA da Asseiceira, de onde se recolheu uma amostra de insolúveis de cal proveniente do saturador de cal, e sobre as ETAR de Fernão Ferro, Castelo Branco e de Évora, onde se testou e avaliou o potencial da amostra relativamente à alteração do pH e à remoção de CQO, sólidos e de nutrientes nas diferentes águas residuais.

Estas instalações encontram-se resumidas, de forma sucinta, nos seguintes subcapítulos.

5.1. ETA da Asseiceira

A albufeira da barragem de Castelo do Bode, localizada no rio Zêzere, constitui a principal fonte de água para tratamento e abastecimento dos consumidores da região da grande Lisboa e municípios limítrofes (Agência Portuguesa do Ambiente, n.d.).

A água captada é encaminhada para duas estações elevatórias, situadas a jusante da barragem, e elevada até às chaminés de equilíbrio. A partir desse local a água é transportada por duas condutas gravíticas até à ETA da Asseiceira (Figura 5.1), onde é tratada por forma a garantir a sua qualidade para abastecimento dos municípios abrangidos pelo subsistema de Castelo do Bode (EPAL, n.d.).



Figura 5.1 - ETA da Asseiceira (fonte: Águas de Portugal, n.d.).

A ETA da Asseiceira, sediada no concelho de Tomar, tem uma capacidade nominal de 625 000 m³ de água, representando 75% do volume total de água produzido pela EPAL, estando preparada para uma futura ampliação até aos 750 000 m³ de água diários (EPAL, n.d.).

Atualmente possui duas linhas de tratamento da fase líquida, uma com capacidade para tratar um volume de 500 000 m³ de água e outra para tratar os restantes 125 000 m³. As duas linhas de tratamento são compostas pelos seguintes processos unitários: (EPAL, n.d.; SUEZ Treatment Solutions, n.d.).

- Pré-oxidação com cloro gasoso;
- Remineralização e correção da agressividade através do doseamento de água de cal e da injeção de dióxido de carbono;
- Coagulação, recorrendo à utilização de sulfato de alumínio como coagulante;
- Flotação. Em casos de elevada turvação é adicionado à cabeça dos flotadores um floculante (polieletrólito);
- Ozonização intermédia (fora de serviço);
- Filtração com filtros de areia;
- Equilíbrio e ajuste do pH com água de cal;
- Desinfecção com cloro gasoso.

No que respeita à fase sólida, a ETA da Asseiceira disponibiliza também duas linhas de tratamento providas dos seguintes processos: (EPAL, n.d.).

- Espessamento gravítico das lamas flotadas e da água de lavagem dos filtros, com auxílio de um floculante (polieletrólito);
- *Densadeg* (decantador lamelar), onde se efetua o reaproveitamento dos insolúveis de cal, provenientes do saturador, para a produção de água de cal;
- Cisterna de lamas espessadas;
- Desidratação com recurso a centrifugas.

Segundo a informação disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo, são produzidos anualmente entre 450 a 700 m³ de insolúveis de cal. Estas lamas alcalinas são reaproveitadas no *Densadeg*.

Na Figura 5.2 apresenta-se um diagrama da linha de tratamento da ETA da Asseiceira elaborado com base na informação disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo.

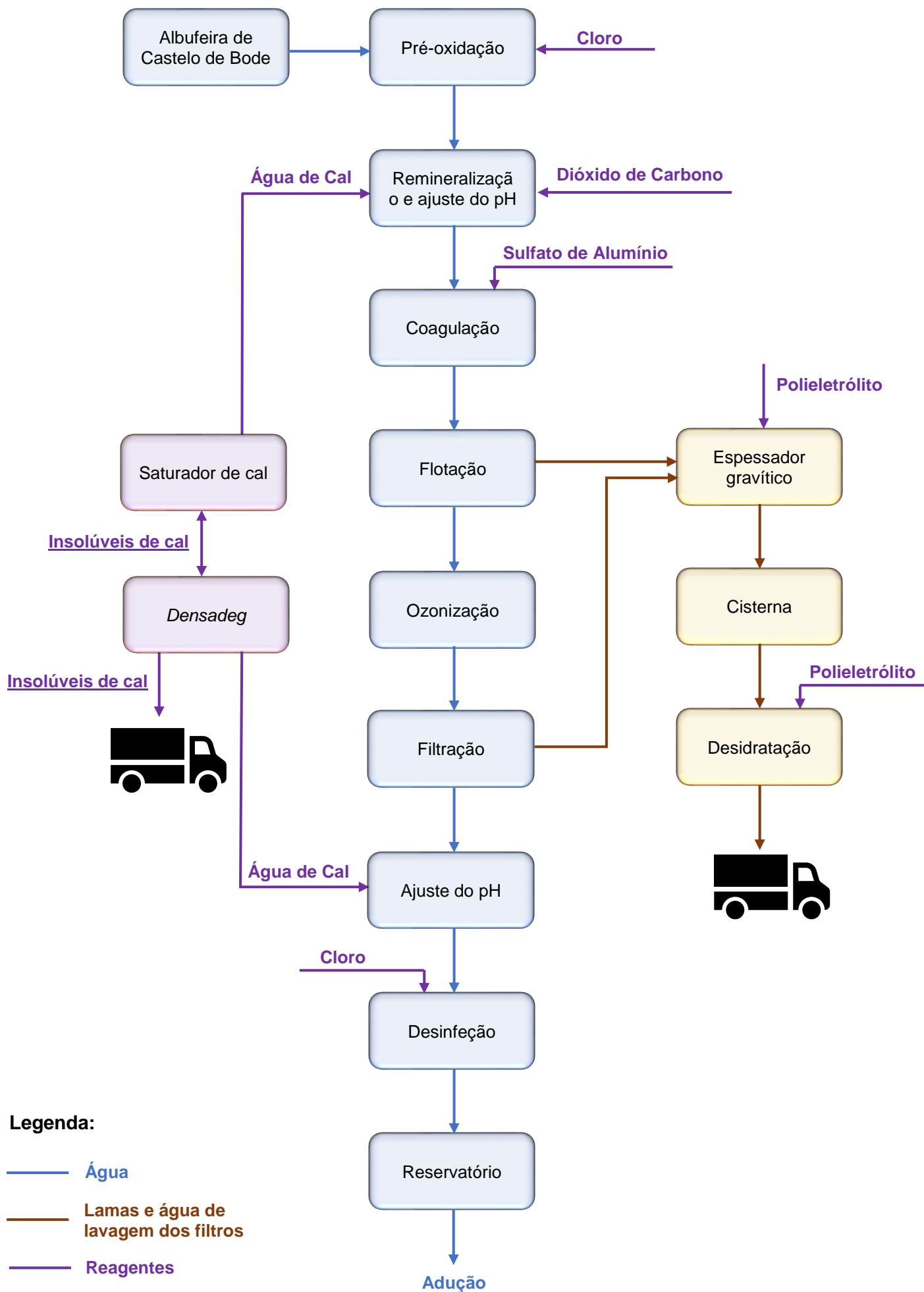


Figura 5.2 - Diagrama da linha de tratamento da ETA da Asseiceira.

5.2. ETAR de Fernão Ferro

A ETAR de Fernão Ferro (Figura 5.3) serve o município do Seixal, tendo sido dimensionada para um equivalente populacional de 32 700 hab. eq., com capacidade para o tratamento de um caudal médio diário de 5 890 m³ (SIMARSUL, n.d.).



Figura 5.3 - ETAR de Fernão Ferro (fonte: SIMARSUL, n.d.).

A água residual afluenta à ETAR de Fernão Ferro é predominantemente doméstica e o seu efluente é descarregado na bacia hidrográfica do rio Tejo. Desse modo, a estação de tratamento encontra-se abrangida pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998, que estabelece os limites de emissão de CQO em 150 mg/L, SST em 60 mg/L, Nt em 15 mg/L e Pt em 10 mg/L.

Na figura Figura 5.4 apresenta-se um diagrama da linha de tratamento da ETAR de Fernão Ferro elaborado com base na informação disponibilizada pela empresa SIMARSUL.

Esta estação de tratamento é a única na região das Beiras com uma central de cogeração com capacidade para 170 MW, permitindo desse modo o abastecimento de aproximadamente 30% do consumo energético interno. Destaca-se igualmente pelo seu sistema de monitorização *online*, que permite o controlo em tempo real de todas as etapas do processo de tratamento (Grundfos, n.d.).

A água residual afluenta à ETAR de Castelo Branco é de origem mista, compreendendo afluentes domésticos e industriais. O efluente tratado é descarregado no ribeiro da Torre, o qual é considerado um meio sensível. Deste modo, exige-se à ETAR a remoção de nutrientes, estando a sua descarga regulada pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998, limitando a CQO em 150 mg/L, os SST em 60 mg/L e os nutrientes azoto e fósforo em 15 mg/L e 10 mg/L, respetivamente.

Na Figura 5.6 apresenta-se um diagrama da linha de tratamento da ETAR de Castelo Branco elaborado com base na informação disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo.

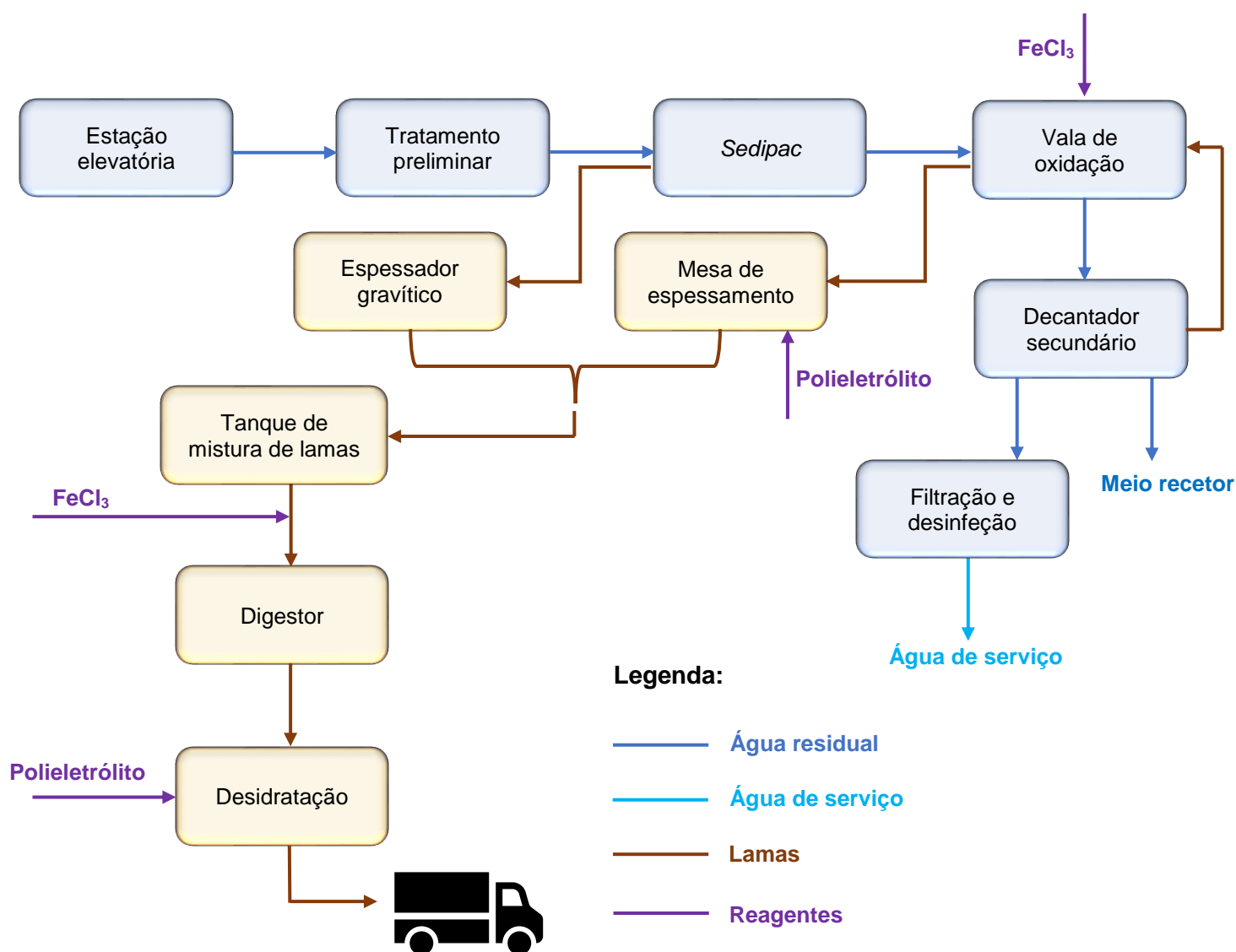


Figura 5.6 - Diagrama da linha de tratamento da ETAR de Castelo Branco.

5.4. ETAR de Évora

Servindo a cidade de Évora e com uma capacidade de tratamento na ordem dos 13 720 m³/dia, a ETAR de Évora (Figura 5.7) foi dimensionada para um equivalente populacional de 78 600 hab. eq. (informação disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo)



Figura 5.7 - ETAR de Évora (imagem disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo)

O seu efluente é descarregado num afluente do rio Xarrama, classificado como meio sensível. Dessa forma, a sua descarga encontra-se regulamentada pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998, que limita a presença de CQO no efluente em 150 mg/L, de SST em 60 mg/L, de Nt em 15 mg/L e de Pt em 10 mg/L.

Na Figura 5.8 apresenta-se um diagrama da linha de tratamento da ETAR de Évora elaborado com a informação disponibilizada pela empresa Águas do Vale do Tejo.

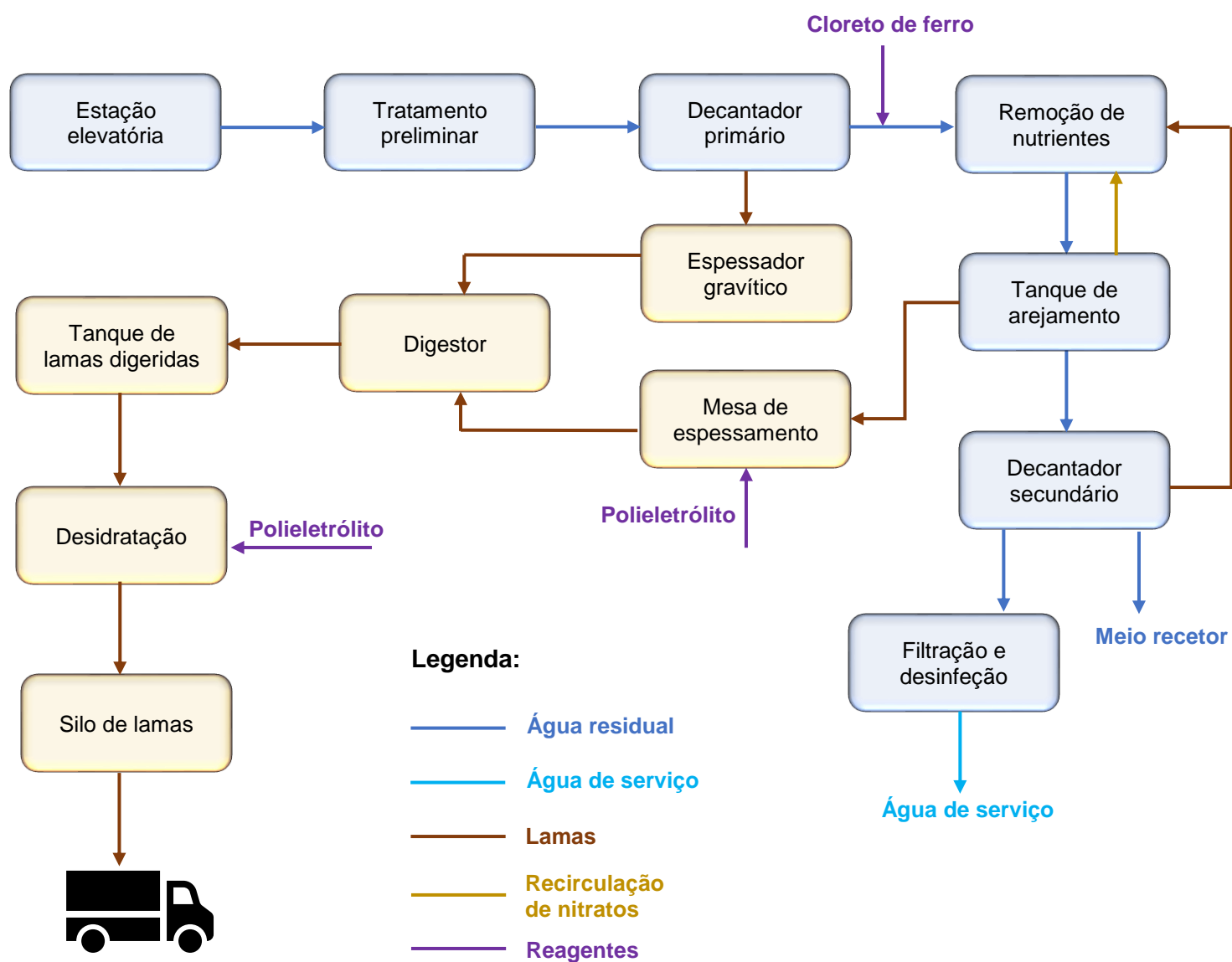


Figura 5.8 - Esquema da linha de tratamento da ETAR de Évora.

6. Metodologia

6.1 *Jar-test*

Com a finalidade de avaliar o potencial de remoção dos insolúveis de cal, efetuaram-se diversos ensaios *Jar-test*. O *Jar-test* é um aparelho composto por pás giratórias, de velocidade regulável, que permite a simulação dos processos de coagulação, floculação e decantação.

Este tipo de ensaio é geralmente realizado com o objetivo de identificar a dosagem ótima de um determinado agente químico, tornando mais eficiente a sua utilização e o processo no qual é aplicado.

Na presente dissertação foram utilizados três modelos diferentes de *Jar-test* da *Velp Científica*, apresentados na Figura 6.1.

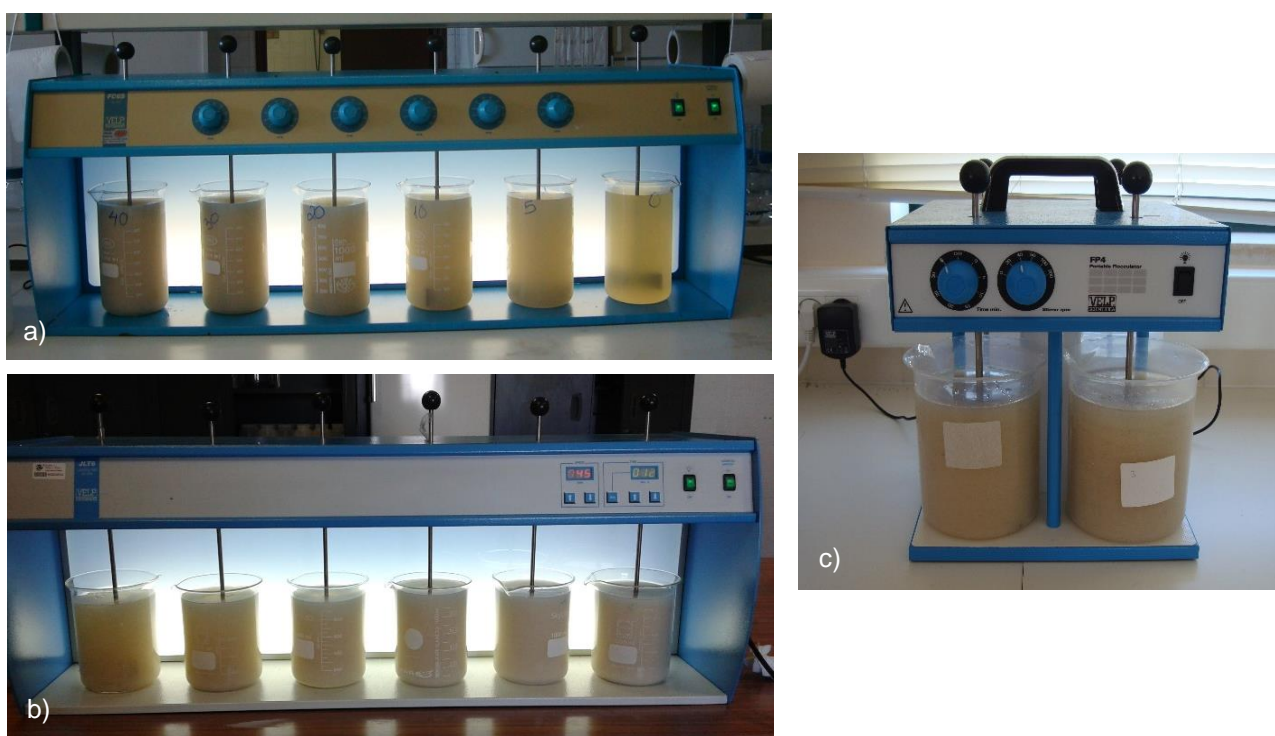


Figura 6.1 - Aparelhos *Jar-test*, modelo FC6S (a), JLT6 (b) e FP4 (c).

O protocolo que se utilizou para a realização dos ensaios *Jar-test* incluiu um período de mistura rápida (120 rpm) de 2 minutos, seguido de 20 minutos em mistura lenta (45 rpm) e de um período de sedimentação de 20 minutos.

6.2. Medição de parâmetros

Com a finalidade de avaliar o potencial de remoção dos insolúveis de cal, caracterizaram-se as águas residuais e os sobrenadantes dos ensaios *Jar-test*, relativamente aos seguintes parâmetros físicos e químicos:

- pH – fator determinante na operação de coagulação;
- CQO – de modo a estimar a remoção de matéria orgânica, optou-se pela análise à CQO por ser o método menos moroso (cerca de três horas) comparativamente ao teste da CBO, que tem uma duração mínima de cinco dias. Contudo, este ensaio possui como limitação a incapacidade de distinguir matéria orgânica biologicamente oxidável de matéria orgânica biologicamente inerte;
- ST e SST – estes parâmetros permitem determinar a quantidade de matéria sólida presente nas amostras;
- Azoto e fósforo total – apesar da remoção de nutrientes não fazer parte dos objetivos da presente dissertação, estes foram alvo de estudo, de modo a aprofundar o conhecimento do potencial dos insolúveis de cal enquanto coagulante.

Os protocolos utilizados na determinação do pH, CQO, ST, SST, azoto e fósforo total encontram-se disponíveis nos seguintes anexos:

- pH – Anexo I;
- CQO – Anexo II, III e IV;
- ST e SST – Anexo V;
- Azoto total – Anexo VI, VII e VIII;
- Fósforo total – Anexo IX, X e XI.

6.3. Fase 1 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Fernão Ferro)

6.3.1. Caracterização dos insolúveis de cal

O coagulante em estudo – insolúveis de cal – surge como subproduto da produção de água de cal na ETA da Asseiceira. Esta solução, de rápida sedimentação, não varia com a qualidade da água captada, sendo produzida numa linha à parte da de tratamento.

Após receção da amostra no laboratório de processo da Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L., esta foi armazenada na arca frigorífica a 5°C. No dia seguinte determinou-se o valor do seu pH e a quantidade de sólidos presentes.

Dada a sua origem, esta deveria encontrar-se isenta de matéria orgânica, ainda assim efetuou-se um ensaio à CQO com a finalidade de despistar qualquer tipo de contaminação. Todos os ensaios laboratoriais foram realizados em duplicado.

A amostra de insolúveis de cal encontrava-se em mistura completa aquando as tomas para análise, tendo-se igualmente analisado a composição iónica dos insolúveis de cal, a qual se encontra discriminada no anexo XII, devido à sua elevada importância na operação de coagulação.

6.3.2. Caracterização da água residual

No dia 14 de maio, pelas 11h30, procedeu-se à recolha de uma amostra de 25 litros de água residual na obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro (Figura 6.2), a partir da qual se realizaram ensaios aos parâmetros selecionados, com exceção dos nutrientes.



Figura 6.2 - Obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro.

A análise ao pH da amostra recolhida foi efetuada aquando a chegada ao laboratório de processo da Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.. Os restantes parâmetros (CQO e sólidos) foram determinados em conjunto com os sobrenadantes oriundos do *Jar-test*, devido à extensa duração dos ensaios laboratoriais.

Na análise da CQO efetuou-se uma diluição da água residual, de modo a que a matéria orgânica presente na amostra não consumisse o dicromato de potássio na sua totalidade, invalidando o ensaio. Deste modo, pipetou-se 5mL de água residual bruta para um balão volumétrico de 25mL, perfazendo-o com água destilada. Homogeneizou-se o balão e retirou-se uma toma de 10mL para estudo.

Na fase 2, o processo de caracterização da água residual foi idêntico ao da fase 1, alterando-se apenas o dia da recolha da amostra, a qual decorreu no dia 28 de maio.

6.3.3. Doseamento

O cálcio é o principal agente presente nos insolúveis de cal responsável pela coagulação da água residual, sendo a sua concentração o fator de dosagem. Contudo, nesta fase não eram conhecidos os resultados da análise à componente iónica da amostra, tendo-se arbitrado as seguintes diluições para os ensaios *Jar-test*:

- Na primeira bateria (Figura 6.3 a)), realizada no dia 14 de maio, foram realizadas as seguintes diluições: 100mL de cal; 90mL de cal + 10mL de água destilada; 80mL de cal + 20mL de água destilada; 70mL de cal + 30mL de água destilada; 60mL de cal + 40mL de água destilada; 50mL de cal + 50mL de água destilada;

- Na segunda bateria (Figura 6.3 b)), realizada a 15 de maio, foram utilizadas as seguintes diluições: água residual sem adição de cal; 40mL de cal + 60mL de água destilada; 30mL de cal + 70mL de água destilada; 20mL de cal + 80mL de água destilada; 10mL de cal + 90mL de água destilada; 5mL de cal + 95mL de água destilada.

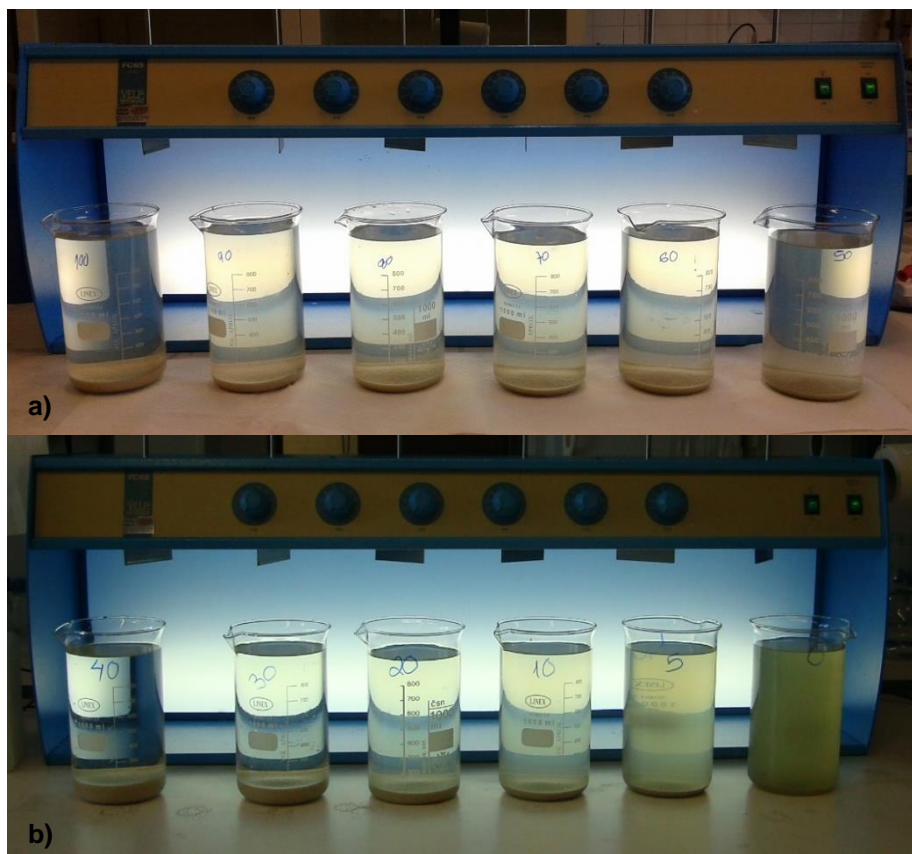


Figura 6.3 – Primeira (a) e segunda (b) bateria de ensaio *Jar-test*.

As diluições do coagulante foram efetuadas em balões volumétricos de 100mL, os quais se agitaram, vertendo-se posteriormente para os copos de ensaio com 900mL de água residual.

A adição do coagulante deve ser efetuada com a amostra em mistura rápida, contudo, o aparelho *Jar-test* utilizado (Figura 6.1 a)), constituiu uma barreira física à introdução do coagulante nos copos a partir dos balões volumétricos, impossibilitando o seu doseamento na totalidade.

De modo a contornar este problema, utilizou-se como auxílio um tubo de plástico maleável anexado a uma seringa de 100mL (Figura 6.4). Ver-teu-se o coagulante dos balões volumétricos para a seringa e posteriormente para os copos de ensaio.



Figura 6.4 - Seringa utilizada como auxílio de doseamento do coagulante.

Após conclusão dos ensaios *Jar-test* analisaram-se os parâmetros pH, CQO, ST e SST dos sobrenadantes, segundo os protocolos apresentados nos Anexos I, II e V, respectivamente, calculando-se a eficiência de remoção de cada um deles.

6.4. Fase 2 – Doseamento de cal comercial

6.4.1. Caracterização da cal comercial

Nesta fase o coagulante utilizado foi a cal comercial (hidróxido de cálcio), com uma pureza de 96% (Figura 6.5).

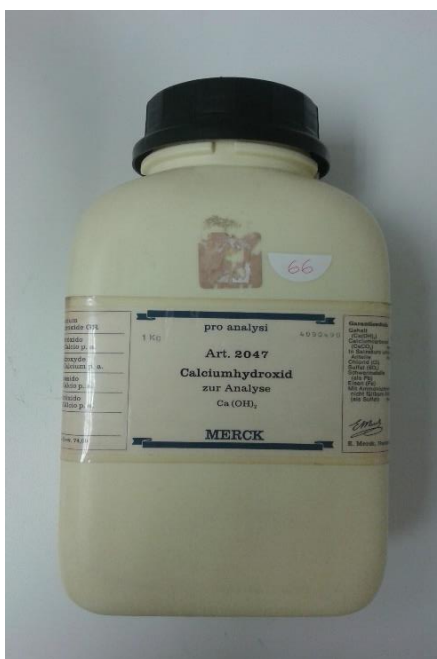


Figura 6.5 - Cal comercial (hidróxido de cálcio).

Dada a composição do hidróxido de cálcio, o qual se encontra no estado sólido, as determinações dos parâmetros selecionados foram realizadas de forma distinta dos insolúveis de cal.

Para determinação do pH, adicionou-se 5g de cal em 50mL de água destilada. De modo a garantir a sua dissolução, esta amostra esteve em agitação durante um período de duas horas antes da medição.

No ensaio da CQO, analisaram-se duas amostras com quantidades diferentes de cal comercial: 0,1g e 5g diluídas em 50mL de água destilada. Os resultados obtidos concluem que a presença deste parâmetro na cal comercial é marginal ou nula.

Considerou-se que a cal comercial se encontrava desprovida de humidade, pelo que a quantidade de sólidos introduzidos na água residual é igual à quantidade de coagulante doseado.

A composição química da cal comercial utilizada encontra-se descrita no anexo XIII.

6.4.2. Doseamento

Esta fase dividiu-se em duas etapas: (A) doseamento de cal comercial no intervalo definido como ótimo na fase 1; (B) doseamento de cal comercial num intervalo que abrangesse os resultados obtidos pelos autores que se resumem na Tabela 3.3.

a) Etapa A – Intervalo ótimo de dosagem

Durante a fase 2, já se conheciam os resultados da análise à composição química da amostra de insolúveis de cal. Esta permitiu identificar a concentração de cálcio presente na amostra ($[Ca^{2+}] = 43,6 \text{ mg/L}$), a qual se converteu, segundo a equação (6.1), em carbonato de cálcio ($CaCO_3$), unidade de referência definida para a presente dissertação. A cal comercial, expressa em $mg \text{ Ca(OH)}_2$, foi igualmente convertida em $mg \text{ CaCO}_3$.

$$\frac{\text{Massa molar do elemento}}{\text{Valência do elemento}} \quad (6.1)$$

A conversão para a mesma unidade – $CaCO_3$ – possibilitou o doseamento de concentrações idênticas destes dois coagulantes, permitindo a sua comparação.

Na Tabela 6.1 resumem-se as conversões das dosagens de insolúveis de cal e de cal comercial em $CaCO_3$, no intervalo definido na fase 1. Este intervalo compreendeu o ensaio *Jar-test* realizado nesta etapa, no qual o sexto copo foi utilizado para o ensaio em branco.

Tabela 6.1 - Volume de insolúveis de cal doseados na fase 1 e a sua conversão em $mg \text{ CaCO}_3/\text{L}$ e $mg \text{ Ca(OH)}_2/\text{L}$.

Volume de insolúveis de cal (mL)	20	30	40	50	60
$[CaCO_3] \text{ (mg } CaCO_3 / L)$	2,2	3,3	4,4	5,5	6,5
$[Ca(OH)_2] \text{ (mg } Ca(OH)_2 / L)$	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8

Para a obtenção destas concentrações, o doseamento de cal comercial é feito em quantidades ínfimas, variando entre os 1 e os 5 miligramas. Na Figura 6.6 podem-se observar as quantidades máximas (4,8 mg Ca(OH)_2) e mínimas (1,6 mg Ca(OH)_2) doseadas no ensaio *Jar-test*.

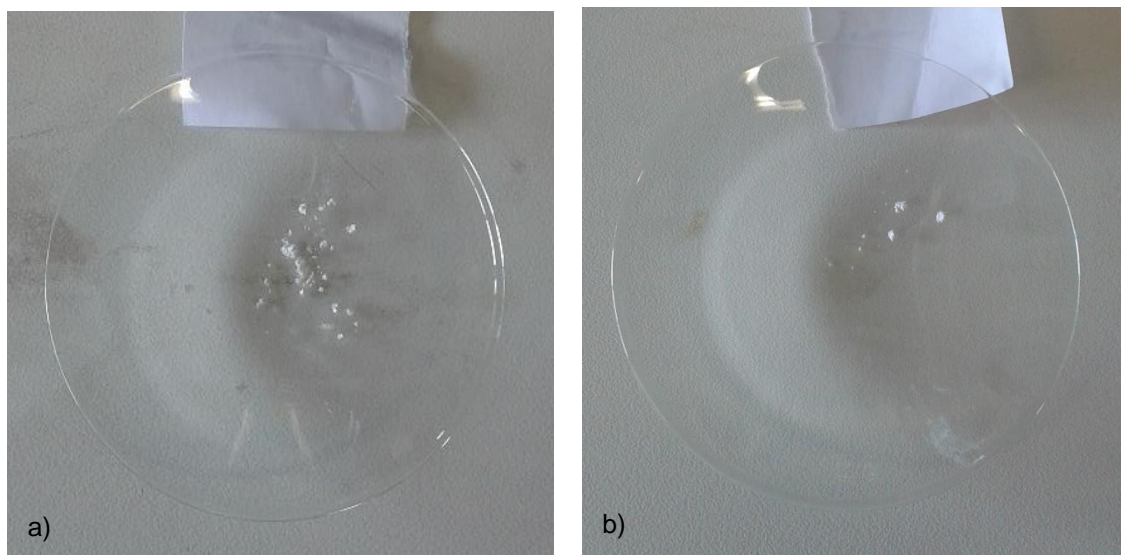


Figura 6.6 – Quantidade máxima (a) e mínima (b) de cal comercial doseada na primeira etapa do ensaio *Jar-test*.

Após conclusão dos ensaios *Jar-test* analisaram-se os parâmetros pH, CQO e ST dos sobrenadantes, segundo os protocolos apresentados nos anexos I, II e V, respetivamente, calculando-se a eficiência de remoção de cada um deles.

b) Etapa B – Intervalo abrangente às quantidades doseadas pelos autores consultados

Arbitrou-se um intervalo que abrangesse as quantidades doseadas pelos autores consultados (Tabela 3.3). Este intervalo de dosagem, definido na Tabela 6.2, foi utilizado no ensaio *Jar-test* desta etapa, no qual o sexto copo foi utilizado para o ensaio em branco.

Tabela 6.2 - Intervalo de doseamento utilizado no ensaio de *Jar-test* da etapa B expresso em mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{L}$ e em mg CaCO_3/L .

[Ca(OH)_2] (mg Ca(OH)_2 / L)	200	300	400	500	600
[CaCO_3] (mg CaCO_3 / L)	270,3	405,4	540,5	675,7	810,8

Após conclusão dos ensaios *Jar-test* analisaram-se os parâmetros pH, CQO e ST dos sobrenadantes, segundo os protocolos apresentados nos Anexos I, II e V, respetivamente, calculando-se a eficiência de remoção de cada um deles.

6.5. Fase 3 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Castelo Branco)

6.5.1. Caracterização da água residual

De modo a obter-se um espectro representativo da qualidade da água residual afluyente, optou-se pela recolha de duas amostras de 12 litros à entrada do *Sedipac* em períodos distintos do dia. Uma, recolhida no dia 10 de julho às 10h30 e analisada de imediato no laboratório de processo da ETAR e outra, recolhida no mesmo dia às 17h, a qual foi armazenada no frigorífico e analisada no dia seguinte pelas 10h30.

Recolheram-se as amostras à entrada do *Sedipac* e não na obra de entrada, para a contabilização das escorrências e sobrenadantes provenientes da fase sólida. Durante o mesmo período, captou-se uma amostra de 1,5 litros de água residual à saída do *Sedipac*, de forma a conhecer a eficiência real do tratamento primário.

Na Figura 6.7 pode observar-se o local de recolha das amostras à entrada e à saída do *Sedipac*.



Figura 6.7 - Local de recolha das amostras à entrada (a) e à saída (b) do *Sedipac*.

As quatro amostras foram alvo de estudo quanto aos parâmetros seleccionados, à exceção dos sólidos totais, tendo-se assumido que a quantidade de matéria sólida dissolvida na água residual é marginal. Assim, os SST contabilizam todos os sólidos presentes na amostra, fornecendo ainda alguma informação referente à presença de matéria orgânica na água residual.

6.5.2. Doseamento

Estudou-se o potencial de remoção dos insolúveis de cal nas duas amostras de água residual recolhidas à entrada do *Sedipac*. As doses utilizadas nos ensaios *Jar-test* nesta fase, correspondem ao intervalo ótimo definido na fase 1 e corroborado na fase 2 (Tabela 6.3).

Tabela 6.3 - Intervalo de dosagem ótimo de insolúveis de cal.

Volume de insolúveis de cal (mL)	0	20	30	40	50	60
[CaCO ₃] (mg CaCO ₃ / L)	0,0	2,2	3,3	4,4	5,5	6,5

Nesta fase, as diluições da amostra de insolúveis de cal realizaram-se em copos de 100mL. Estas foram alvo de homogeneização com recurso a uma vareta de vidro, antes de serem vertidas para os copos de ensaio.

O aparelho de *Jar-test* utilizado (Figura 6.1 b)) não impôs qualquer barreira física ao doseamento do coagulante, não sendo necessário o auxílio da seringa de plástico. Porém, os copos retinham parte dos insolúveis de cal (Figura 6.8), pelo que foi necessária a sua lavagem. Para tal, utilizou-se a menor quantidade de água destilada possível, de forma a maximizar o aproveitamento do coagulante, sem aumentar significativamente a sua diluição.



Figura 6.8 - Coagulante retido no copo após doseamento.

Após conclusão dos ensaios *Jar-test* analisaram-se os parâmetros pH, CQO, SST, N_t e P_t dos sobrenadantes, segundo os protocolos apresentados nos Anexos I, III, V, VII e X, respetivamente, calculando-se a eficiência de remoção de cada um deles.

6.6. Fase 4 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Évora)

6.6.1. Caracterização da água residual

De modo a obter-se um espectro representativo da qualidade da água residual afluyente, optou-se pela recolha de duas amostras na obra de entrada em períodos distintos do dia. Uma, de 12 litros, recolhida no dia 18 de julho às 15h e outra, de 25 litros, recolhida no dia 19 de julho pelas 9h30. Parte da segunda amostra foi utilizada para o estudo descrito na fase 5.

Na ETAR de Évora os sobrenadantes e as escorrências provenientes da fase sólida são encaminhados para a obra de entrada, pelo que foram contabilizados nas amostras recolhidas. Durante o mesmo período, captou-se uma amostra de 1,5 litros de água residual na caleira de saída do decantador primário, de forma a conhecer a eficiência real do tratamento primário.

Nas Figura 6.9 e Figura 6.10 pode observar-se o local de recolha das amostras na obra de entrada e na caleira de saída do tratamento primário.



Figura 6.9 - Obra de entrada da ETAR de Évora.



Figura 6.10 - Caleira de saída do decantador primário.

As quatro amostras foram alvo de estudo quanto aos parâmetros selecionados, à exceção dos sólidos totais, tendo-se assumido que a quantidade de matéria sólida dissolvida na água residual é marginal. Assim, os SST contabilizam todos os sólidos presentes na amostra, fornecendo ainda alguma informação referente à presença de matéria orgânica na água residual.

6.6.2. Doseamento

Nesta fase, o intervalo de doseamento utilizado nos ensaios *Jar-test* realizados, corresponde ao intervalo ótimo definido na fase 1 (Tabela 6.3).

O modelo de *Jar-test* utilizado foi o FP4 da *Velp Científica* (Figura 6.1 c)). Os ensaios decorreram em baterias de três copos.

As diluições do coagulante foram efetuadas em balões volumétricos de 100mL, tendo o equipamento *Jar-test* permitido a sua dosagem para os copos de ensaio sem qualquer constrangimento.

Finalizados os ensaios *Jar-test*, os sobrenadantes foram alvo de estudo quanto ao seu valor de pH, CQO, SST, N_t e P_t , segundo os protocolos apresentados nos Anexos I, IV, V, VIII e XI, respetivamente, calculando-se a eficiência de remoção de cada um deles.

O kit da *Spectroquant* para determinação do fósforo total, requer que as amostras a analisar possuam um valor de pH inferior a 10. Deste modo, foi necessário recorrer à utilização de ácido sulfúrico concentrado (Figura 6.11) e um conta gotas para diminuir o valor de pH dos sobrenadantes.



Figura 6.11 - Ácido sulfúrico utilizado na redução do pH das amostras.

6.7. Fase 5

6.7.1. Doseamento

Até esta fase, a prioridade consistiu em procurar avaliar a remoção de CQO e sólidos, de modo a reduzir a carga afluyente ao reator biológico, contribuindo deste modo para a diminuição dos custos energéticos relativos ao arejamento. No entanto, a alcalinidade do coagulante em estudo confere à água residual valores de pH superiores a 9 no intervalo de dosagem definida como ótima.

Valores elevados de pH poderão causar distúrbios na atividade microbológica do tratamento secundário de uma ETAR, conferindo ao efluente final um valor superior ao estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998, que define um pH máximo de 9 aquando a descarga no meio recetor. Assim, procurou-se determinar a dose máxima de coagulante que confira à água residual um valor aproximado de pH 9.

Arbitrou-se e avaliou-se o seguinte intervalo de dosagem: 10mL de insolúveis de cal + 90mL de água destilada; 5mL de insolúveis de cal + 95mL de água destilada; 4mL de insolúveis de cal + 96mL de água destilada; 3mL de insolúveis de cal + 97mL de água destilada; 2mL de insolúveis de cal + 98mL de água destilada; 1mL de insolúveis de cal + 99mL de água destilada.

A água residual em estudo foi a recolhida na fase 4, no dia 19 de julho pelas 9h30, sendo que os resultados das análises aos parâmetros selecionados referentes ao ensaio em branco (sem adição de coagulante), foram determinados anteriormente.

Finalizados os ensaios *Jar-test*, os sobrenadantes foram alvo de estudo quanto ao seu valor de pH, CQO, SST, N_t e P_t , segundo os protocolos apresentados nos Anexos I, IV, V, VIII e XI, respetivamente, calculando-se a eficiência de remoção de cada um deles.

À semelhança da fase anterior, recorreu-se à utilização de ácido sulfúrico para diminuir o valor de pH do sobrenadante aquando a dosagem de 10mL de insolúveis de cal, uma vez que esta dose conferiu à água residual um pH superior a 10.

6.8. Fase 6 – Estação piloto

6.8.1. Introdução

Em todas as fases anteriores, os resultados obtidos provêm de ensaios descontínuos (*Jar-test*) produzidos à escala laboratorial. Surgiu deste modo a necessidade de avaliar o desempenho dos insolúveis de cal à escala real. Dada a impossibilidade de execução de um ensaio a esta escala, desenvolveu-se uma estação piloto em laboratório, que possibilitou a reprodução de resultados em contínuo. Estes refletem com maior aproximação os resultados que seriam expectáveis à escala real, complementando assim os ensaios laboratoriais desenvolvidos anteriormente.

6.8.2. Critérios de dimensionamento, cenários e limitações

A estação piloto (Figura 6.12) é constituída por um decantador quadrangular com 14cm de lado e 20cm de altura, alimentado por duas bombas peristálticas, uma destinada ao bombeamento de água residual e outra ao doseamento dos insolúveis de cal. As doses de insolúveis de cal utilizadas nesta fase foram: a definida como ideal (40mL; 4,4mgCaCO₃/L), e, a dose máxima que confere à água residual um pH aproximado de 9 (3mL; 0,3mgCaCO₃/L).



Figura 6.12 - Estação piloto.

Arbitrou-se a operacionalização do decantador com uma carga hidráulica de 1,5 m³/(m².h), durante um período de funcionamento de 8 horas. Selecionados estes critérios, elaborou-se o cenário 1, apresentado na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Cenário 1 (estação piloto).

Parâmetro	Unidade	Valor
Área	m ²	0,02
ch	m ³ /(m ² .h)	1,5
V _{total}	L	3
Q _{águaresidual}	m ³ /h	0,029
Q _{águaresidual}	mL/min	1,764
t _{rh}	h	0,10
t _{rh}	min	6,12
Duração do piloto	h	8
V _{águaresidualnecessária}	L	235,2

O cenário apresentado possui duas limitações: o tempo de retenção hidráulico e a quantidade de água residual necessária para a prossecução da estação piloto.

Com um tempo de retenção hidráulico de 0,1 hora (6 minutos e 7,2 segundos), bastante inferior ao mínimo aconselhado (1 hora), existe uma elevada probabilidade do tempo para a sedimentação da matéria suspensa presente na água residual ser insuficiente. Isto conduz à não remoção da matéria suspensa, que se encontrará posteriormente no efluente primário.

O volume de água residual necessário torna-se um fator limitante, dada a inviabilidade logística associada ao transporte, recolha e armazenamento da amostra. Assim, estabeleceu-se um montante máximo de 120 litros para a realização do ensaio piloto.

Considerando as características do decantador, era impossível a satisfação de ambos os critérios de dimensionamento (carga e tempo de retenção hidráulico). Priorizou-se desse modo, o tempo de retenção hidráulico, parâmetro que garante a sedimentação e consequente remoção das partículas, arbitrando-se um valor de 30 minutos.

O cenário que contempla estes fatores apresenta-se na Tabela 6.5, bem como o caudal de água residual e de insolúveis de cal a dosear nos diferentes ensaios.

Tabela 6.5 - Cenário 2 (estação piloto).

Parâmetro	Unidade	Valor
Volume	m ³	3
t_{rh}	min	30
t_{rh}	h	0,50
Q_{águaresidual}	L/h	6,0
Q_{águaresidual}	mL/min	100,0
ch	m ³ /(m ² .h)	0,31
Duração do piloto	h	6
V_{águaresidualnecessário}	L	36
[CaCO₃]_{insolúveiscal}	mg/L	109
[CaCO₃]_{ótima}	mg/L	4,36
[CaCO₃]_{decantador(ótima)}	mg	13,08
V_{insolúveiscalnecessário(ótima)}	L	0,12
Q_{insolúveiscal(ótima)}	L/h	0,240
Q_{insolúveiscal(ótima)}	mL/min	4,0
[CaCO₃]_{máximaph9}	mg/L	0,33
[CaCO₃]_{decantador(máximaph9)}	mg	0,981
V_{insolúveiscalnecessário(máximaph9)}	L	0,009
Q_{insolúveiscal(máximaph9)}	L/h	0,018
Q_{insolúveiscal(máximaph9)}	mL/min	0,3

6.8.3. Materiais, montagem e calibração das bombas

Definido o cenário a reproduzir na estação piloto, prosseguiu-se à sua montagem e experimentação. Os materiais utilizados na montagem do piloto encontram-se representados na Figura 6.13.



Figura 6.13 - Materiais utilizados na montagem da estação piloto.

O primeiro entrave encontrado correspondeu à união do “T” ao decantador. Para solucionar esta dificuldade, aqueceu-se o objeto perfurador e furou-se uma rolha de borracha, a qual possibilitou a ligação entre o “T” e o decantador (Figura 6.14).

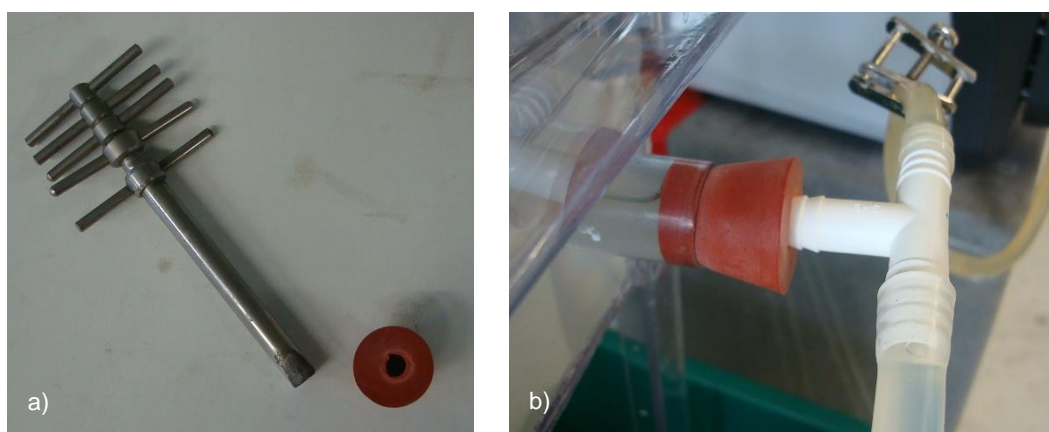


Figura 6.14 - (a) objeto perfurador e rolha furada; (b) união do “T” ao decantador.

Após montagem do piloto, calibraram-se as bombas para os caudais estipulados no cenário 2.

Dada a impossibilidade de conversão de rpm (unidade de velocidade da bomba) em m^3/h , recorreu-se a um cronómetro e a duas provetas (100mL e 5mL), de forma a calibrar as bombas peristálticas. Calibrou-se inicialmente, através de tentativa e erro e de interpolações de caudais, com recurso à água da torneira. Posteriormente ajustou-se a velocidade com a água residual em estudo e a solução de insolúveis de cal.

6.8.4. Ensaio experimental do piloto e resolução de problemas

Num primeiro momento, testou-se o piloto com recurso a água da rede de modo a garantir a inexistência de fugas. Uma hora após o início do seu funcionamento, verificaram-se todas as ligações e tubagens, as quais se encontravam estanques e sem fugas.

De seguida, iniciou-se um segundo ensaio, utilizando a água residual a analisar e os insolúveis de cal.

Durante este ensaio, verificou-se que o contacto entre o coagulante e a água residual, dá origem imediata à formação de densos flocos, os quais se acumulam na tubagem de alimentação do decantador (Figura 6.15).

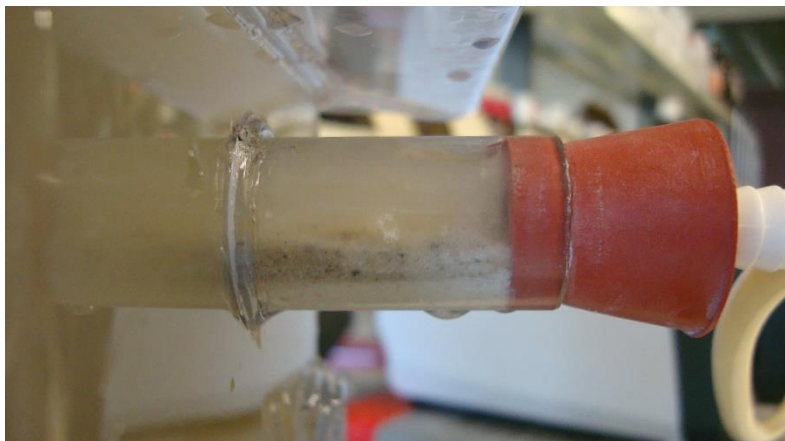


Figura 6.15 - Acumulação de flocos na tubagem de alimentação do decantador.

Este constrangimento foi parcialmente atenuado com recurso à utilização de um tubo maleável de diâmetro suficientemente pequeno que possibilitasse a sua chegada à rolha de união, permitindo a remoção temporária do excesso de sedimentos.

Dado que a purga de lamas deverá ocorrer sem a perturbação do manto de lamas formado, optou-se pela não utilização da válvula de purga, devido ao seu diâmetro elevado. Assim, a extração de lamas decorreu através do tubo inserido no canal de purga, com auxílio de uma pinça de *Hoffman* (Figura 6.16), o qual permitia o controlo do caudal.

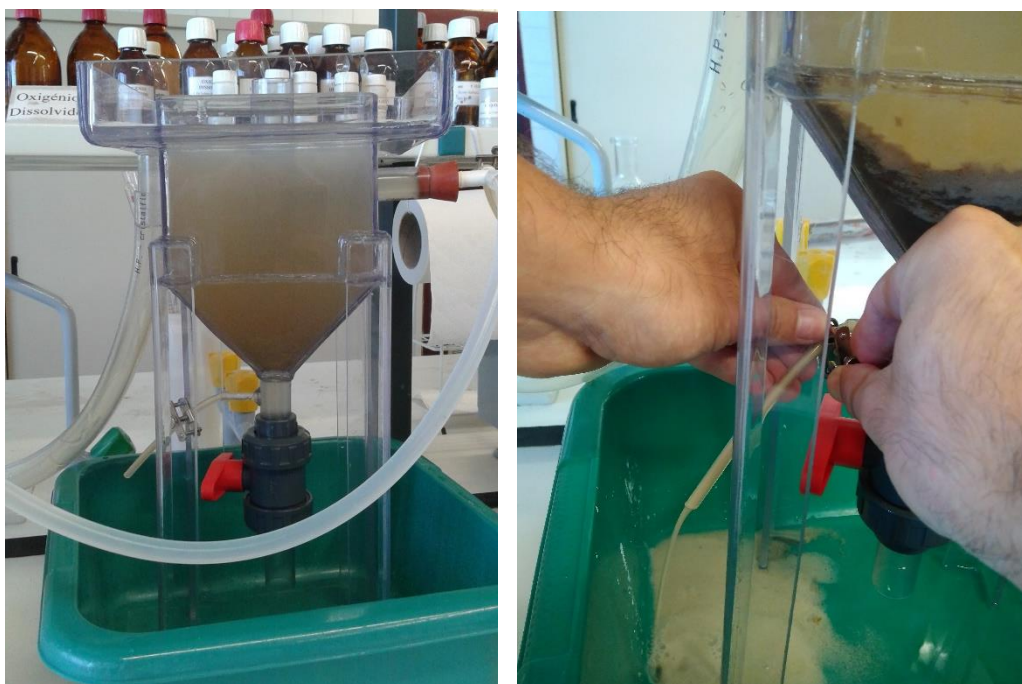


Figura 6.16 - Extração de lamas primárias.

Após 2 horas de funcionamento do piloto, desligaram-se as bombas, abrindo-se o tubo inserido no canal de purga, com intuito de testar a possibilidade de entupimento da tubagem, a qual não se verificou.

Por último, todo o material foi cuidadosamente desmontado e lavado, tendo em especial atenção os conectores das tubagens, e as junções ligantes da válvula de purga, de forma a prevenir a acumulação de matéria orgânica.

6.8.5. Ensaio piloto I

No dia 24 de julho, às 12 horas, procedeu-se à recolha de uma amostra de 80 litros de água residual na obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro (Figura 6.17). A recolha do afluente bruto foi realizada de maneira idêntica para os ensaios piloto II, III e IV.



Figura 6.17 - Recolha da amostra de água residual bruta na obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro.

Após chegada ao laboratório de processo da Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L., encheu-se o decantador com água da rede e iniciou-se a bombagem de água residual. Ao fim de uma hora, considerou-se que o decantador se encontrava estabilizado. Procedeu-se à recolha da primeira amostra do efluente primário, correspondente ao ensaio em branco (sem adição de coagulante), iniciando-se o doseamento dos insolúveis de cal. Neste ensaio, a dose de insolúveis de cal utilizada foi a definida como ótima: 40mL; 4,4mgCaCO₃/L.

A recolha dos efluentes primários (Figura 6.18) realizou-se de forma horária, sendo a última efetuada após seis horas de funcionamento.

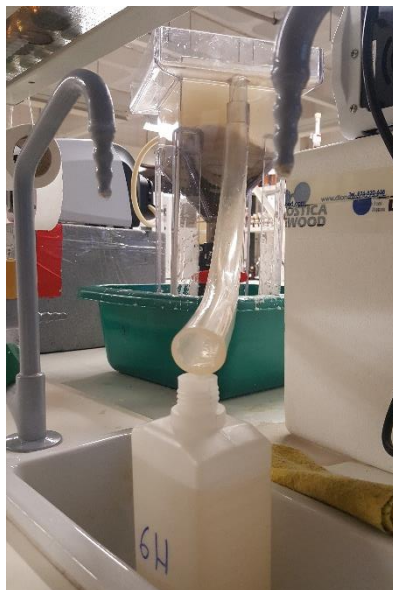


Figura 6.18 - Recolha do efluente primário.

A limpeza da conduta de alimentação do decantador efetuou-se de hora em hora, iniciando-se uma hora após o início da dosagem de cal. Contudo, após três horas de ensaio, foi necessário ajustar a frequência do período de limpeza para meia em meia hora, dada a ineficiência do método.

Definiu-se que a purga do manto de lamas ocorreria aquando da sua chegada à zona prismática do decantador. A extração de lamas era realizada, sempre que possível, após a recolha do efluente primário. Dado não ser possível controlar de modo eficiente a velocidade de purga, caso esta fosse superior ao caudal afluente, o decantador teria tempo de encher, estabilizando até à recolha seguinte.

A primeira purga efetuou-se duas horas após início do doseamento do coagulante, tendo-se procedido novamente à extração das lamas primárias uma hora depois.

A partir da segunda purga, a extração ocorreu de meia em meia hora. Este facto deveu-se à forma quadrangular do decantador, que provocou a acumulação das lamas nas paredes da zona piramidal, sendo apenas possível purgar as lamas centrais (Figura 6.19).



Figura 6.19 - Manto de lamas após realização da purga.

A duas horas da conclusão do ensaio piloto, o tubo de purga entupiu. Após inúmeras tentativas sem sucesso do desentupir e com o rápido acumular das lamas, foi necessário proceder à sua remoção do decantador. Contudo, o orifício de extração de lamas encontrava-se obstruído.

Dada a falta de material com diâmetro suficientemente reduzido para introduzir no orifício, improvisou-se, recorrendo-se a uma caneta que serviu de filtro. Esta introduziu-se na abertura de purga e, através de movimentos cíclicos de vai e vem, efetuou-se a extração das lamas (Figura 6.20).

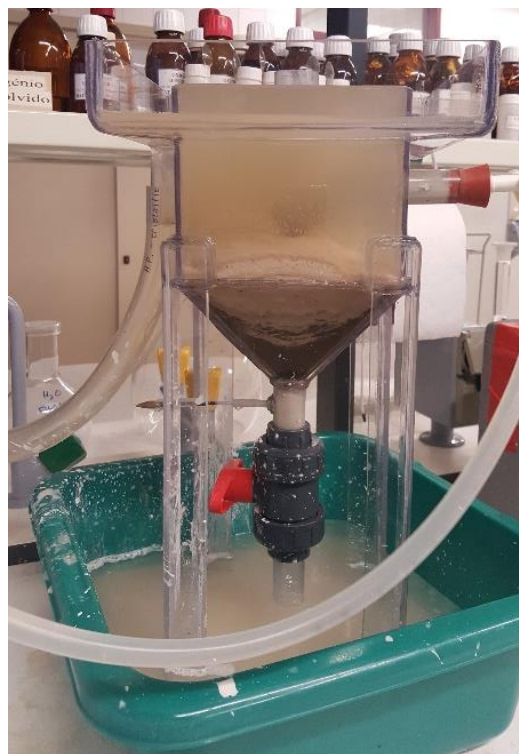


Figura 6.20 - Decantador após obstrução do orifício de purga.

Finalizado o ensaio piloto I, todo o material foi cuidadosamente desmontado e lavado, tendo em especial atenção os conectores das tubagens, e as junções ligantes da válvula de purga, de forma a prevenir a acumulação de matéria orgânica.

Os efluentes primários recolhidos, bem como uma amostra de água residual bruta, foram armazenados na arca frigorífica a 5°C. No dia seguinte procedeu-se ao estudo dos parâmetros seleccionados: valor de pH (Anexo I), determinação da CQO (Anexo II), SST (Anexo V), Nt (Anexo VI) e Pt (Anexo IX).

6.8.6. Ensaio piloto II

No dia 11 de setembro, pelas 11h30 horas, procedeu-se à recolha de uma amostra de 80 litros de água residual na obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro.

O ensaio piloto II realizou-se de modo similar ao ensaio piloto I, distinguindo-se apenas pelo número de horas de funcionamento. Após análise dos resultados obtidos no ensaio piloto I, verificou-se que as eficiências de remoção dos parâmetros seleccionados não tinham estabilizado, pelo que no ensaio piloto II optou-se por 8 horas de funcionamento ao invés das 6 horas praticadas anteriormente.

Preencheu-se o decantador com água da rede, iniciando-se a bombagem de água residual. Ao fim de uma hora, considerou-se que o decantador se encontrava estabilizado. Procedeu-se à recolha da primeira amostra do efluente primário, correspondente ao ensaio em branco (sem adição de coagulante), iniciando-se o doseamento dos insolúveis de cal.

A recolha do efluente primário realizou-se de forma horária, sendo a última efetuada após 8 horas de funcionamento.

A limpeza da conduta de alimentação do decantador efetuou-se de hora em hora, iniciando-se uma hora após o início da dosagem de cal. Contudo, após três horas de ensaio, foi necessário ajustar a frequência do período de limpeza para meia em meia hora, dada a ineficiência do método.

Definiu-se que a purga do manto de lamas ocorreria aquando da sua chegada à zona prismática do decantador. A extração de lamas era realizada, sempre que possível, após a recolha do efluente primário. Dado não ser possível controlar de modo eficiente a velocidade de purga, caso esta fosse superior ao caudal afluente, o decantador teria tempo de encher, estabilizando até à recolha seguinte.

A primeira purga efetuou-se duas horas após início do doseamento do coagulante, tendo-se procedido novamente à extração das lamas primárias uma hora depois.

A partir da segunda purga, a extração ocorreu de meia em meia hora. Este facto deveu-se à forma quadrangular do decantador, que provocou a acumulação das lamas nas paredes da zona piramidal, sendo apenas possível purgar as lamas centrais.

No ensaio piloto II a tubagem de extração de lamas não ficou obstruída, possibilitando a sua purga sem qualquer constrangimento.

Finalizado o ensaio piloto II, todo o material foi cuidadosamente desmontado e lavado, tendo em especial atenção os conectores das tubagens, e as junções ligantes da válvula de purga, de forma a prevenir a acumulação de matéria orgânica.

Os efluentes primários recolhidos, assim como uma amostra de água residual bruta, foram armazenados na arca frigorífica a 5°C. No dia seguinte procedeu-se ao estudo dos parâmetros seleccionados: valor de pH (Anexo I), determinação da CQO (Anexo II), SST (Anexo V), Nt (Anexo VI) e Pt (Anexo IX).

6.8.7. Ensaaios piloto III e IV

No dia 18 de setembro, pelas 13h horas, procedeu-se à recolha de uma amostra de 120L de água residual bruta na obra de entrada da ETAR de Fernão Ferro, de modo a garantir água residual suficiente para a prossecução dos ensaios pilotos III e IV.

A dose utilizada em ambos os ensaios foi a máxima encontrada, a qual confere à água residual um pH aproximado de 9: 3mL; 0,3mgCaCO₃/L.

Considerando a quantidade reduzida de coagulante, o seu doseamento ocorreu num caudal ínfimo, pelo que, com os diâmetros das tubagens utilizadas nos ensaios anteriores, seria impossível assegurar um caudal tão diminuto. Assim, substituíram-se as tubagens por outras de menor diâmetro, conseguindo-se calibrar as bombas de acordo com o caudal de doseamento necessário.

O ensaio piloto III foi realizado no dia 19 de setembro e o ensaio piloto IV no dia 24 de setembro. O procedimento de ambos os ensaios foi idêntico, alterando-se apenas o número de horas de funcionamento: 6 horas para o ensaio piloto III; 9 horas para o ensaio piloto IV.

Após montagem da estação piloto e aferidos os caudais das bombas peristálticas, encheu-se o decantador com água da rede, iniciando-se a bombagem de água residual. Ao fim de uma hora, considerou-se que o decantador se encontrava estabilizado. Procedeu-se à recolha da primeira amostra do efluente primário, correspondente ao ensaio em branco (sem adição de coagulante), iniciando-se o doseamento dos insolúveis de cal.

A recolha do efluente primário realizou-se de forma horária, sendo a última efetuada na última hora de funcionamento de cada um dos ensaios.

A limpeza da tubagem de alimentação do decantador efetuou-se de hora em hora, iniciando-se duas horas após o início do doseamento de cal.

Definiu-se que a purga do manto de lamas ocorreria aquando da sua chegada à zona prismática do decantador. A extração de lamas era realizada, sempre que possível, após a recolha do

efluente primário. Dado não ser possível controlar de modo eficiente a velocidade de purga, caso esta fosse superior ao caudal afluente, o decantador teria tempo de encher, estabilizando até à recolha seguinte.

A primeira purga efetuou-se duas horas após início do doseamento do coagulante, tendo-se procedido à extração das lamas primárias de forma horária, a partir desse momento.

Concluídos os ensaios piloto III e IV, todo o material foi cuidadosamente desmontado e lavado, tendo em especial atenção os conectores das tubagens, e as junções ligantes da válvula de purga, de forma a prevenir a acumulação de matéria orgânica.

Os efluentes primários recolhidos, assim como uma amostra de água residual bruta, foram armazenados na arca frigorífica a 5°C. No dia seguinte procedeu-se ao estudo dos parâmetros seleccionados: valor de pH (Anexo I), determinação da CQO (Anexo II), SST (Anexo V), Nt (Anexo VI) e Pt (Anexo IX).

7. Resultados e Discussão

7.1. Fase 1 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Fernão Ferro)

A caracterização dos insolúveis de cal apresenta-se na Tabela 7.1. Esta foi a amostra de coagulante utilizada em todas as fases da presente dissertação, com exceção da Fase 2.

Tabela 7.1 – Parâmetros referentes à amostra de insolúveis de cal.

Parâmetro	Unidades	Valor
pH	-	12,66
CQO	mg/L	158
ST	mg/L	48 960
SST	mg/L	46 700

Os insolúveis de cal são um subproduto da cal comercial, a qual foi hidratada para a produção de água de cal. Aquando a sua hidratação, o hidróxido de cálcio doseado sofre reações de hidrólise, formando CaCO_3 . Este composto é insolúvel em água, pelo que precipita. Os precipitados em conjunto com a fração de hidróxido de cálcio não dissolvida, compõe os insolúveis de cal, conferindo a este novo coagulante uma quantidade exorbitante de sólidos, favorecendo a coagulação através da precipitação por arrastamento.

O CaCO_3 confere também alcalinidade à amostra, a qual se traduz num elevado valor de pH.

Dada a sua origem, seria expectável que a amostra de insolúveis de cal se encontrasse desprovida de CQO ou apresentasse um valor próximo de zero. Tal não se verificou, indicando alguma contaminação da amostra.

A água residual em estudo nesta fase encontra-se caracterizada na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Parâmetros referentes à água residual afluenta à ETAR de Fernão Ferro (Fase 1).

Parâmetro	Unidades	Valor
pH	-	7,83
CQO	mg O_2 /L	496
ST	mg/L	750
SST	mg/L	280

As condições de afluência a cada um dos copos (CQO, ST e SST), em função do volume de insolúveis de cal doseado, foram estimadas através da realização de um balanço de massa, cujos resultados se apresentam resumidos na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Condições de afluência (Fase 1).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca²⁺ (mgCaCO₃/L)	CQO (mgO₂/L)	ST (mg/L)	SST (mg/L)
0	0,0	496	750	280
5	0,5	447	920	485
10	1,1	448	1 165	719
20	2,2	449	1 654	1 186
30	3,3	451	2 144	1 653
40	4,4	453	2 633	2 120
50	5,5	454	3 123	2 587
60	6,5	456	3 613	3 054
70	7,6	457	4 102	3 521
80	8,7	459	4 592	3 988
90	9,8	460	5 081	4 455
100	10,9	462	5 571	4 922

Os resultados do estudo efetuado aos sobrenadantes provenientes dos ensaios *Jar-test* encontram-se resumidos na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 – Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (Fase 1).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca²⁺ (mgCaCO₃/L)	pH	CQO (mgO₂/L)	ST (mg/L)	SST (mg/L)
0	0,0	7,72	157	504	64
5	0,5	8,42	117	524	52
10	1,1	8,83	99	534	54
20	2,2	9,26	63	552	36
30	3,3	9,38	63	484	20
40	4,4	9,63	63	440	10
50	5,5	9,23	90	466	14
60	6,5	9,34	90	442	6
70	7,6	9,42	90	434	68
80	8,7	9,54	108	410	60
90	9,8	9,60	108	398	8
100	10,9	9,87	90	384	4

Nas figuras seguintes pode observar-se a influência exercida pelos insolúveis de cal no valor de pH da água residual (Figura 7.1), e na eficiência de remoção de CQO (Figura 7.2), ST (Figura 7.3) e SST (Figura 7.4).

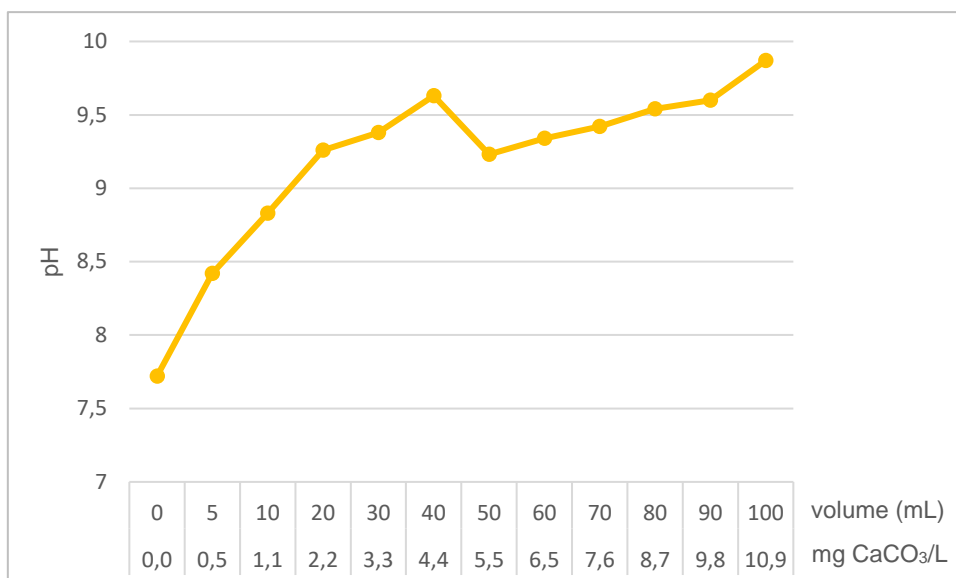


Figura 7.1 - Influência dos insolúveis de cal no pH da água residual (Fase 1).

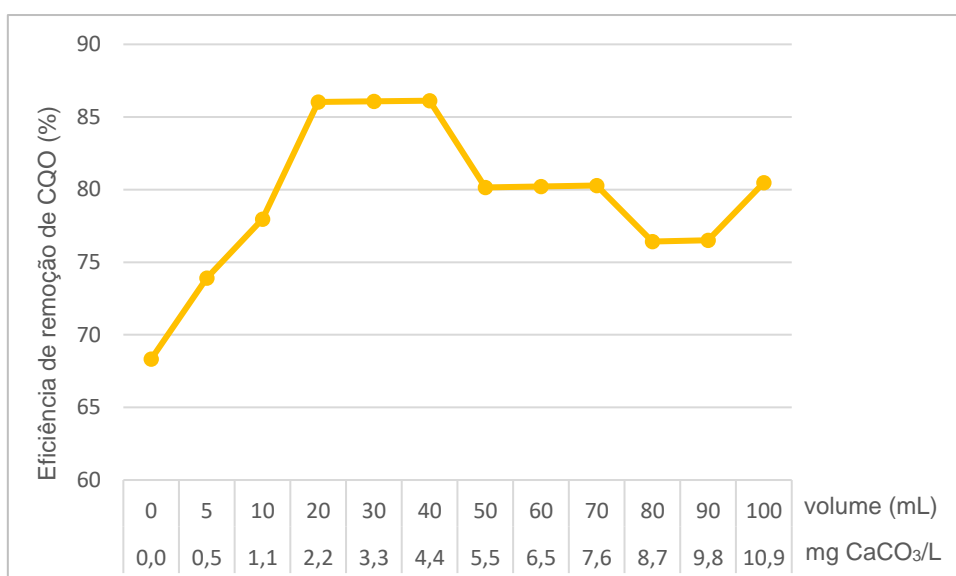


Figura 7.2 - Influência dos insolúveis de cal na eficiência de remoção da CQO (Fase 2).

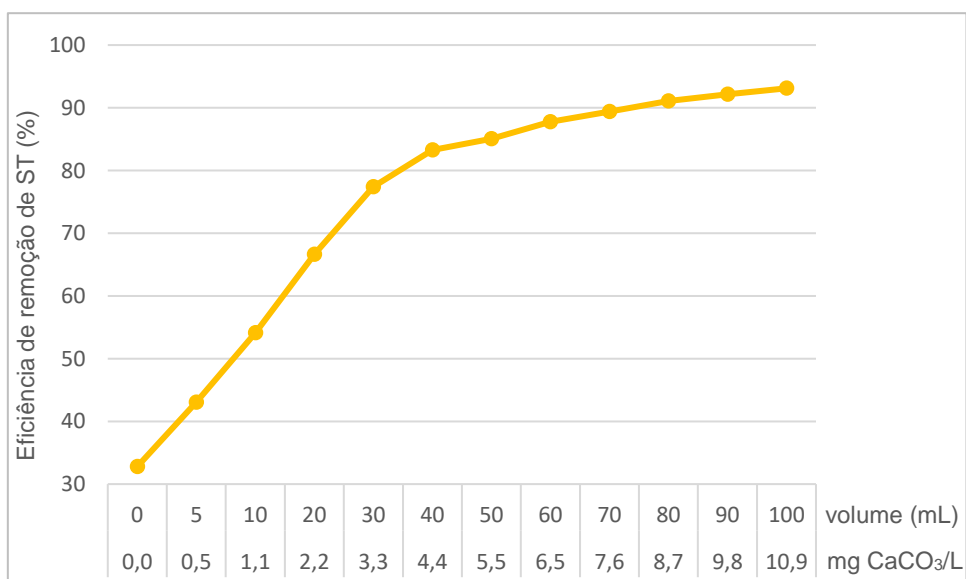


Figura 7.3 - Influência dos insolúveis de cal na eficiência de remoção dos ST (Fase 1).

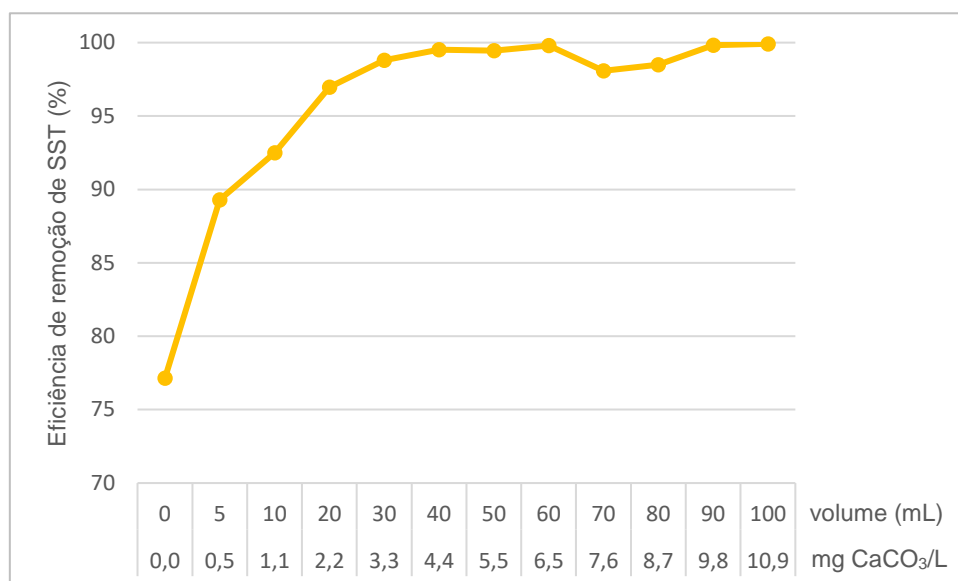


Figura 7.4 - Influência dos insolúveis de cal na eficiência de remoção dos SST (Fase 1).

O coagulante em estudo possui um elevado valor de pH, conferindo alcalinidade à água residual a que é doseado, ao contrário dos coagulantes mais comumente utilizados, que consomem a alcalinidade natural da água. Deste modo, é expectável que o aumento progressivo da dose de coagulante resulte num aumento do pH do sobrenadante, o qual se verifica na Figura 7.1.

A quantidade de sólidos presentes no coagulante, aumenta a concentração coloidal na água residual, favorecendo a colisão entre partículas. Este facto, em conjunto com a fração insolúvel do coagulante (CaCO₃), favorecem a coagulação através da adsorção e neutralização dos coloides e da precipitação por arrastamento, sendo este último mecanismo o de maior relevância na coagulação através do doseamento de cal. Desta forma, o aumento da dose de coagulante, provoca um aumento na eficiência de remoção de CQO e da matéria sólida (ST e SST) (Figura 7.2, Figura 7.3 e Figura 7.4).

O máximo de remoção de CQO (86%) é atingido aquando da dosagem de 2,2 mgCaCO₃/L, estabilizando até à dose de 4,4 mgCaCO₃/L, a partir da qual diminui. Este valor máximo traduz-se num acréscimo da eficiência em 18%, comparativamente com o ensaio em branco (68%) (Figura 7.2).

A eficiência de remoção de ST (Figura 7.3), duplica a partir dos 2,2 mgCaCO₃/L de insolúveis de cal doseados, atingindo os 66,6%. O máximo de remoção (93%) ocorre na maior dosagem aplicada, 10,9 mgCaCO₃/L.

Os SST são removidos quase na totalidade em doses iguais ou superiores a 4,4 mgCaCO₃/L, valor a partir do qual a eficiência de remoção se mantém constante e próxima dos 100% (Figura 7.4).

A Tabela 7.5 apresenta a síntese das eficiências de remoção calculadas com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

Tabela 7.5 – Síntese dos resultados obtidos na Fase 1.

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de ST (%)	Eficiência de remoção de SST (%)
0	0,0	7,72	68,3	32,8	77,1
5	0,5	8,42	73,9	43,0	89,3
10	1,1	8,83	78,0	54,1	92,5
20	2,2	9,26	86,0	66,6	97,0
30	3,3	9,38	86,1	77,4	98,8
40	4,4	9,63	86,1	83,3	99,5
50	5,5	9,23	80,1	85,1	99,5
60	6,5	9,34	80,2	87,8	99,8
70	7,6	9,42	80,3	89,4	98,1
80	8,7	9,54	76,4	91,1	98,5
90	9,8	9,60	76,5	92,2	99,8
100	10,9	9,87	80,5	93,1	99,9

A utilização dos insolúveis de cal como coagulante, permite obter remoções significativas de CQO e de sólidos (ST e SST) com doseamentos relativamente reduzidos.

Definiu-se como intervalo de dosagem ótimo a dose de insolúveis de cal compreendida entre os 2,2 e 6,5 mgCaCO₃/L, tendo como critério de seleção a eficiência de remoção de CQO e de sólidos.

Neste intervalo a eficiência de remoção da CQO é máxima (86%) para as doses de 2,2, 3,3 e 4,4 mgCaCO₃/L, tendo um aumento de 20% relativamente ao ensaio em branco (68%).

Quanto à eficiência de remoção de ST, o seu aumento varia entre os 34% (2,2 mgCaCO₃/L) e os 55% (6,5 mgCaCO₃/L) comparativamente ao ensaio em branco (32,8%).

Relativamente à remoção de SST, esta é quase total (97 – 99,8%), enquanto que no ensaio sem a adição de coagulante é alcançada uma eficiência de apenas 77%.

7.2. Fase 2 – Doseamento de cal comercial

O coagulante utilizado nesta fase foi a cal comercial (hidróxido de cálcio), com uma pureza de 96%. Determinou-se o pH, CQO e ST da cal, cujos resultados se apresentam na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 - Parâmetros referentes à cal comercial (hidróxido de cálcio).

Parâmetro	Unidades	Valor
pH	-	12,38
CQO	mg/L	9
ST	mg/L	*

*cal comercial encontra-se seca, a quantidade de sólidos totais é igual à quantidade doseada

Sendo o hidróxido de cálcio o composto químico originário dos insolúveis de cal, apresenta um valor de pH similar ao da amostra analisada.

A amostra encontra-se praticamente isenta de CQO, indicando o cumprimento de todos os requisitos de qualidade e segurança aquando a sua produção e armazenamento.

Considerou-se que a cal comercial se encontrava desprovida de humidade, pelo que a quantidade de sólidos introduzidos à água residual foi igual à dosagem de coagulante aplicada.

Esta fase dividiu-se em duas etapas: Etapa A, onde se avaliou o intervalo definido como ótimo na Fase 1; Etapa B, onde se arbitrou um intervalo de dosagem abrangendo as doses utilizadas pelos autores, cujos resultados se sintetizam na Tabela 3.3.

7.2.1. Etapa A – Intervalo ótimo de dosagem

A água residual em estudo nesta etapa encontra-se caracterizada na Tabela 7.7.

Tabela 7.7 - Parâmetros referentes à água residual afluyente à ETAR de Fernão Ferro (Fase 2 – Etapa A).

Parâmetro	Unidades	Valor
pH	-	7,78
CQO	mg O ₂ /L	634
ST	mg / L	1 060

As condições de afluência a cada um dos copos (CQO e ST), em função da quantidade de hidróxido de cálcio doseado, foram estimadas através da realização de um balanço de massas, cujos resultados se apresentam resumidos na Tabela 7.8.

Tabela 7.8 - Condições de afluência (Fase 2 – Etapa A).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca(OH) ₂ (mg/L)	Ca(OH) ₂ (mgCaCO ₃ /L)	CQO (mgO ₂ /L)**	ST (mg/L)
0	0,0	0,0	634	1 060
20	1,6	2,2	634	1 062
30	2,4	3,3	634	1 062
40	3,2	4,4	634	1 063
50	4,0	5,5	634	1 064
60	4,8	6,5	635	1 065

**a influência da CQO da cal comercial nas condições de afluência é marginal

Os resultados do estudo efetuado aos sobrenadantes provenientes dos ensaios *Jar-test* encontram-se resumidos na Tabela 7.9.

Tabela 7.9 – Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (Fase 2 – Etapa A).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca(OH) ₂ (mg/L)	Ca(OH) ₂ (mgCaCO ₃ /L)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	ST (mg/L)
0	0,0	0,0	7,72	216	562
20	1,6	2,2	7,64	207	564
30	2,4	3,3	7,71	225	576
40	3,2	4,4	7,66	225	574
50	4,0	5,5	7,76	188	562
60	4,8	6,5	7,86	198	570

Nas figuras seguintes pode observar-se a influência exercida pela cal comercial no valor de pH da água residual (Figura 7.5), e na eficiência de remoção de CQO (Figura 7.6) e ST (Figura 7.7).

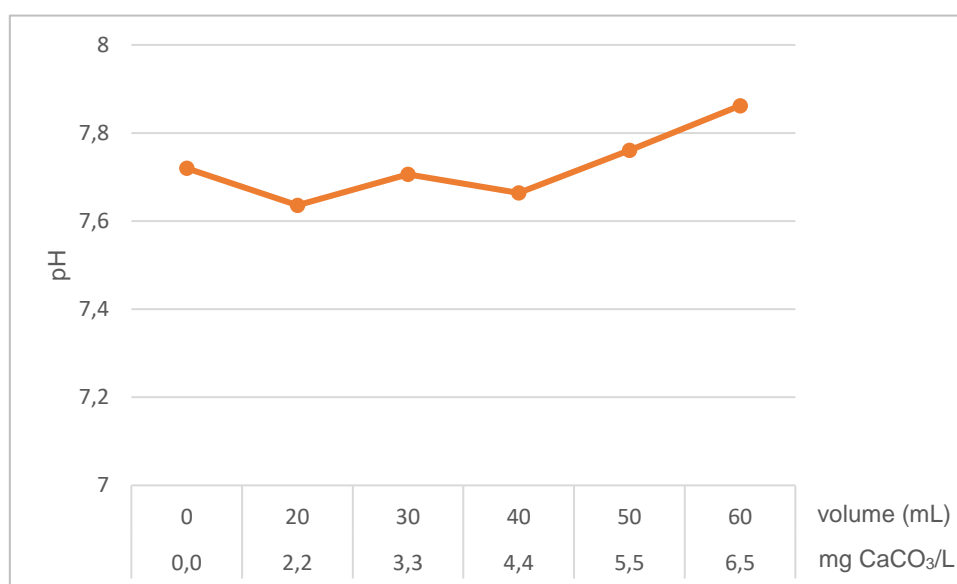


Figura 7.5 – Influência da cal comercial no pH da água residual (Fase 2 – Etapa A).

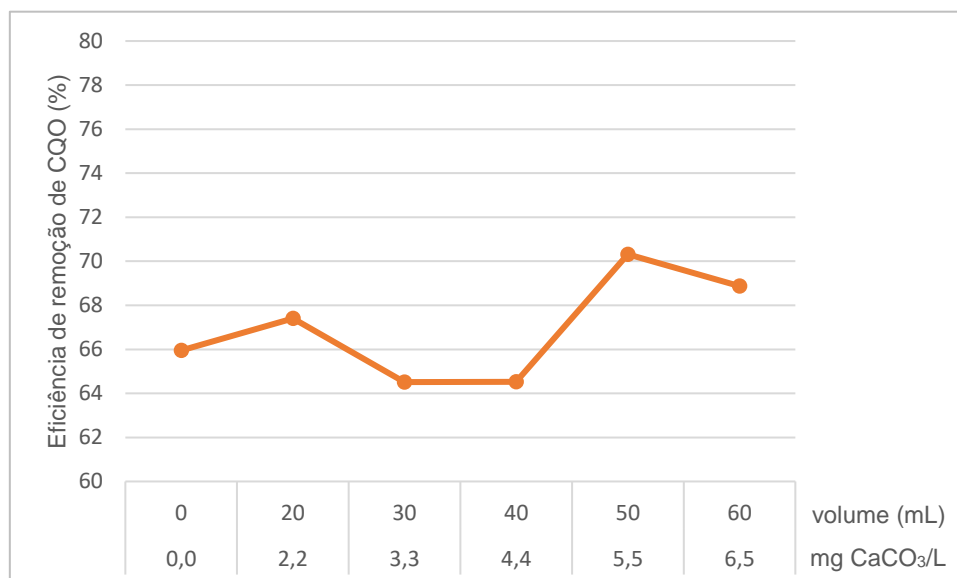


Figura 7.6 - Influência da cal comercial na remoção de CQO (Fase 2 – Etapa A).

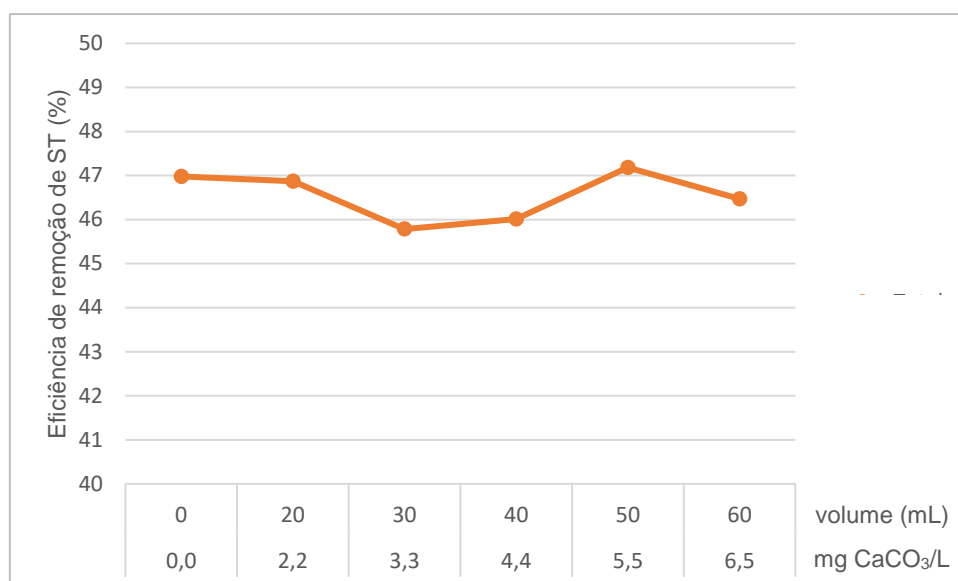


Figura 7.7 - Influência da cal comercial na remoção de ST (Fase 2 – Etapa A).

A influência do elevado valor de pH da cal comercial na água residual, não se verifica de modo significativo, dado as reduzidas quantidades de cal doseadas. Desta forma, o valor de pH da água residual apresentou-se inferior a 9 no intervalo de dosagem aplicado (Figura 7.5), pelo que não afetará os processos de tratamento subsequentes.

Dadas as quantidades diminutas de coagulante doseado, a eficiência de remoção da CQO e de ST mantêm-se próximas do ensaio em branco (CQO – 66%; ST – 47%). Os valores máximos de remoção de CQO (70%) e de ST (47%), foram alcançados aquando da dosagem de 5,5 mgCaCO₃/L (Figura 7.6 e Figura 7.7).

A Tabela 7.10 apresenta a síntese das eficiências de remoção calculadas com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

Tabela 7.10 - Síntese dos resultados obtidos na Etapa A da Fase 2.

Volume de amostra doseado (mL)	Ca(OH) ₂ (mg/L)	Ca(OH) ₂ (mg CaCO ₃ /L)	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de ST (%)
0	0,0	0,0	7,72	65,9	47,0
20	1,6	2,2	7,64	63,1	47,0
30	2,4	3,3	7,71	67,4	46,9
40	3,2	4,4	7,66	64,5	45,8
50	4,0	5,5	7,76	64,5	46,0
60	4,8	6,5	7,86	70,3	47,2

O reduzido acréscimo nas eficiências de remoção obtido com a utilização da cal comercial deve-se às ínfimas quantidades de hidróxido de cálcio doseadas (2 a 5 mg), pelo que o efeito de coagulação induzido foi marginal.

Comparativamente com os insolúveis de cal, estes possuem uma elevada quantidade de sólidos, os quais precipitam ao serem introduzidos na água residual, arrastando consigo a matéria sólida presente, removendo-a. Este fator promove a coagulação através do mecanismo de arrastamento por precipitação, aumentando, conseqüentemente, as eficiências de remoção.

A utilização dos insolúveis de cal enquanto coagulante afigura-se assim como uma alternativa bastante promissora face à cal comercial, dado as eficiências de remoção obtidas no intervalo de dosagem ótimo definido.

7.2.1. Etapa B – Intervalo abrangente às quantidades doseadas pelos autores consultados

A água residual em estudo nesta etapa, encontra-se caracterizada na Tabela 7.11.

Tabela 7.11 - Parâmetros referentes à água residual afluenta à ETAR de Fernão Ferro (Fase 2 – Etapa B).

Parâmetro	Unidades	Valor
pH	-	7,74
CQO	mg O ₂ /L	396
ST	mg / L	825

As condições de afluição a cada um dos copos (CQO e ST), em função da quantidade de hidróxido de cálcio doseado, foram estimadas através da realização de um balanço de massa, cujos resultados se sintetizam na Tabela 7.12.

Tabela 7.12 - Condições de afluição (Fase 2 – Etapa B).

Ca(OH) ₂ (mg/L)	Ca(OH) ₂ (mgCaCO ₃ /L)	CQO (mgO ₂ /L)**	ST (mg/L)
0	0,0	634	788
200	270,3	636	988
300	405,4	637	1 088
400	540,5	638	1 188
500	675,7	638	1 288
600	810,8	639	1 388

**a influência da CQO da cal comercial nas condições de afluição é marginal

Os resultados do estudo efetuado aos sobrenadantes provenientes dos ensaios *Jar-test* encontram-se resumidos na Tabela 7.13.

Tabela 7.13 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (Fase 2 – Etapa B).

Ca(OH)₂ (mg/L)	Ca(OH)₂ (mgCaCO₃/L)	pH	CQO (mgO₂/L)	ST (mg/L)
0	0,0	7,9	229	598
200	270,3	9,2	194	668
300	405,4	9,4	185	596
400	540,5	9,7	167	526
500	675,7	10,1	159	548
600	810,8	10,8	141	564

Nas figuras seguintes, pode observar-se a influência exercida pelos insolúveis de cal no valor de pH da água residual (Figura 7.8), e na eficiência de remoção de CQO (Figura 7.9) e ST (Figura 7.10).

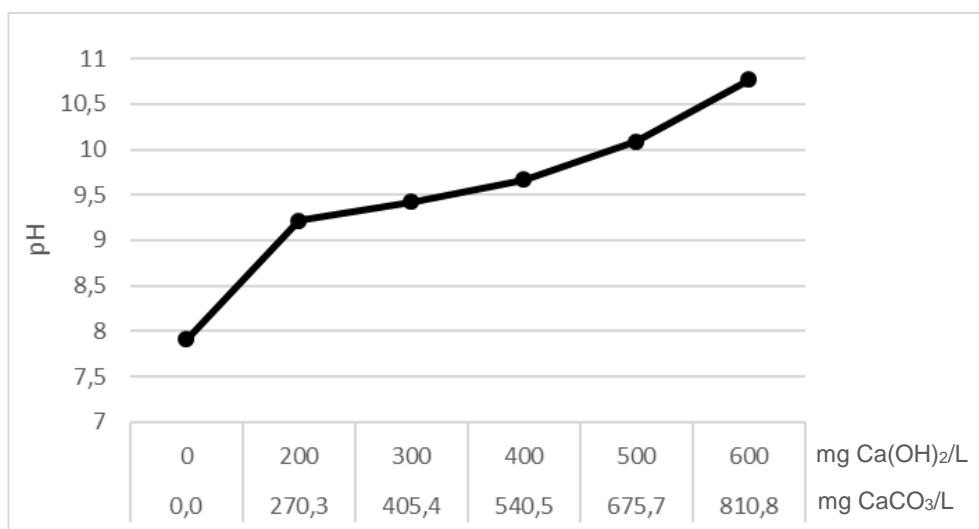


Figura 7.8 - Influência da cal comercial no pH da água residual (Fase 2 – Etapa B).

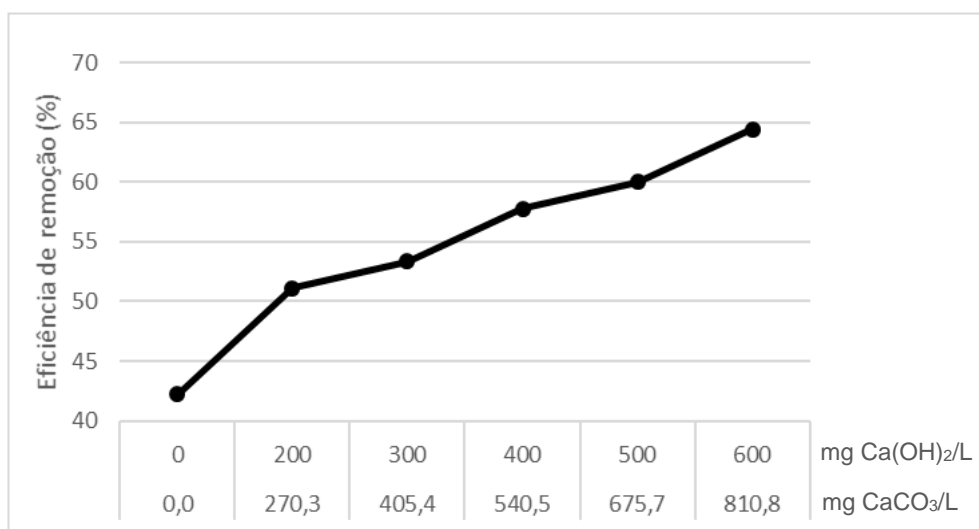


Figura 7.9 - Influência da cal comercial na remoção de CQO (Fase 2 – Etapa B).

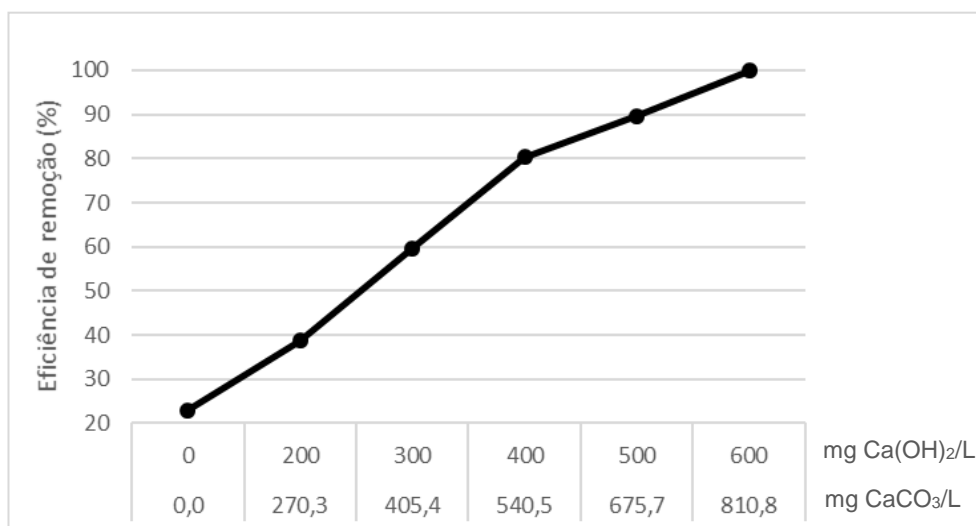


Figura 7.10 - Influência da cal comercial na remoção de ST (Fase 2 – Etapa B).

O valor de pH varia entre os 9,2 e os 10,8 (Figura 7.8), obtendo-se um aumento das eficiências relativamente ao ensaio em branco (CQO – 42%; ST – 23%), de 20% na remoção de CQO e de >50% na remoção de ST, a partir da dose de 540,5 mgCaCO₃/L (Figura 7.9 e Figura 7.10).

A Tabela 7.14 apresenta a síntese das eficiências de remoção calculadas com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados.

Tabela 7.14 - Síntese dos resultados obtidos na Etapa B da Fase 2.

Ca(OH) ₂ (mg/L)	Ca(OH) ₂ (mgCaCO ₃ /L)	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de ST (%)
0	0,0	7,91	42,2	23,0
200	270,3	9,21	51,1	38,8
300	405,4	9,43	53,3	59,6
400	540,5	9,67	57,8	80,2
500	675,7	10,09	60,0	89,7
600	810,8	10,77	64,4	99,9

As doses aplicadas neste intervalo de dosagem e as eficiências de remoção alcançadas, estão em conformidade com os resultados dos estudos bibliográficos sintetizados na Tabela 3.3 e dentro daqueles que são os intervalos de referência para uma DPA (Tabela 3.4).

As elevadas quantidades de cal comercial doseadas, potenciam o aumento da concentração de coloides na água residual, o qual incrementa a taxa de colisão entre partículas. O processo de coagulação é desse modo favorecido, através dos mecanismos de adsorção e neutralização de cargas e de precipitação por arrastamento.

A quantidade muito significativa de sólidos presentes nos insolúveis de cal, faz com que as eficiências de remoção atingidas sejam superiores às obtidas pela cal comercial num intervalo de dosagem bastante inferior. Por exemplo, o doseamento de 4,4 mgCaCO₃/L de insolúveis de cal permite a remoção de 86% de CQO e 83% de ST, eficiências que a cal comercial não tem capacidade para atingir, com exceção da remoção de ST, onde a sua eficiência de remoção é superior a 83% aquando o doseamento de 675,7 e 810,8 mgCaCO₃/L.

7.3. Fase 3 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Castelo Branco)

Nesta fase, foi conduzida uma análise mais pormenorizada ao potencial da utilização dos insolúveis de cal como coagulante, incluindo a avaliação da sua capacidade de remoção de nutrientes (azoto e fósforo). Dada a sua origem, considerou-se que a amostra de insolúveis de cal se encontrava desprovida de nutrientes. A sua caracterização encontra-se resumida na Tabela 7.1.

Os resultados dos ensaios realizados às amostras de água residual recolhidas no período da manhã e da tarde apresentam-se nas Tabela 7.15 e Tabela 7.16, respetivamente.

Tabela 7.15 - Parâmetros referentes à água residual à entrada e à saída do *Sedipac* e respetivas eficiências de remoção (manhã) (Fase 3).

Parâmetro	Unidades	Água residual afluente ao <i>Sedipac</i>	Água residual à saída do <i>Sedipac</i>	Eficiência (%)
pH	-	6,93	7,39	-
CQO	mg O ₂ /L	720	423	41,3
SST	mg/L	248	102	58,9
N _t	mg/L	65,2	82,0	-25,8
P _t	mg P/L	9,2	8,8	3,9

Tabela 7.16 - Parâmetros referentes à água residual à entrada e à saída do *Sedipac* e respetivas eficiências de remoção (tarde) (Fase 3).

Parâmetro	Unidades	Água residual afluente ao <i>Sedipac</i>	Água residual à saída do <i>Sedipac</i>	Eficiência (%)
pH	-	7,40	7,26	-
CQO	mg O ₂ /L	816	584	28,4
SST	mg/L	396	152	61,6
N _t	mg/L	72,0	67,7	6,0
P _t	mg P/L	9,9	9,8	1,0

As eficiências de remoção apresentadas pelo *Sedipac* no momento da recolha das amostras de água residual, encontram-se dentro dos intervalos de referência relativos a uma DPC (Tabela 3.4). A única exceção corresponde ao fósforo, que se encontra abaixo do expectável.

A remoção de azoto da amostra recolhida no período da manhã, apresenta uma eficiência negativa. Esta discrepância de valores, entre a entrada e a saída do *Sedipac*, pode dever-se aos seguintes motivos: erro de método; variação com base na natureza da água residual; degradação ao longo do percurso até à ETAR (mais, ou menos significativa); elevado tempo de retenção do *Sedipac*, e, recolha não robusta (amostra simples e não composta).

As condições de afluência a cada um dos copos (CQO, SST, N_t e P_t), em função do volume de insolúveis de cal doseado, foram estimadas através da realização de um balanço de massas, cujos resultados se apresentam resumidos na Tabela 7.17 para a amostra de água residual recolhida no período da manhã e na Tabela 7.18 para a amostra recolhida no período da tarde.

Tabela 7.17 - Condições de afluência (manhã) (Fase 3).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca^{2+} (mgCaCO ₃ /L)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N_t (mg/L)	P_t (mg/L)
0	0,0	720	248	65,2	9,2
20	2,2	651	1 157	58,7	8,3
30	3,3	653	1 624	58,7	8,3
40	4,4	654	2 091	58,7	8,3
50	5,5	656	2 558	58,7	8,3
60	6,5	657	3 025	58,7	8,3

Tabela 7.18 - Condições de afluência (tarde) (Fase 3).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca^{2+} (mgCaCO ₃ /L)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N_t (mg/L)	P_t (mg/L)
0	0,0	816	396	72,0	9,9
20	2,2	738	1 290	64,8	8,9
30	3,3	739	1 757	64,8	8,9
40	4,4	741	2 224	64,8	8,9
50	5,5	742	2 691	64,8	8,9
60	6,5	744	3 158	64,8	8,9

Os resultados do estudo efetuado aos sobrenadantes provenientes dos ensaios *Jar-test* encontram-se resumidos nas Tabela 7.19 e Tabela 7.20, para as amostras de água residual recolhidas no período da manhã e da tarde, respetivamente.

Tabela 7.19 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (manhã) (Fase 3).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca^{2+} (mgCaCO ₃ /L)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N_t (mg/L)	P_t (mg/L)
0	0,0	6,83	363	99	57,6	7,2
20	2,2	11,18	250	38	34,2	1,1
30	3,3	11,70	224	78	34,9	0,4
40	4,4	11,84	197	44	34,3	0,4
50	5,5	11,91	195	44	35,3	0,2
60	6,5	12,03	195	52	37,2	0,2

Tabela 7.20 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (tarde) (Fase 3).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	0,0	7,31	411	103	65,5	7,6
20	2,2	12,14	157	20	47,0	0,3
30	3,3	12,38	144	18	45,8	0,2
40	4,4	12,45	140	14	48,1	0,1
50	5,5	12,48	138	20	42,7	0,2
60	6,5	12,53	139	8	38,6	0,1

Nas figuras seguintes, pode observar-se a influência exercida pelos insolúveis de cal no valor de pH da água residual (Figura 7.11), e na eficiência de remoção de CQO (Figura 7.12), SST (Figura 7.13), N_t (Figura 7.14) e P_t (Figura 7.15).

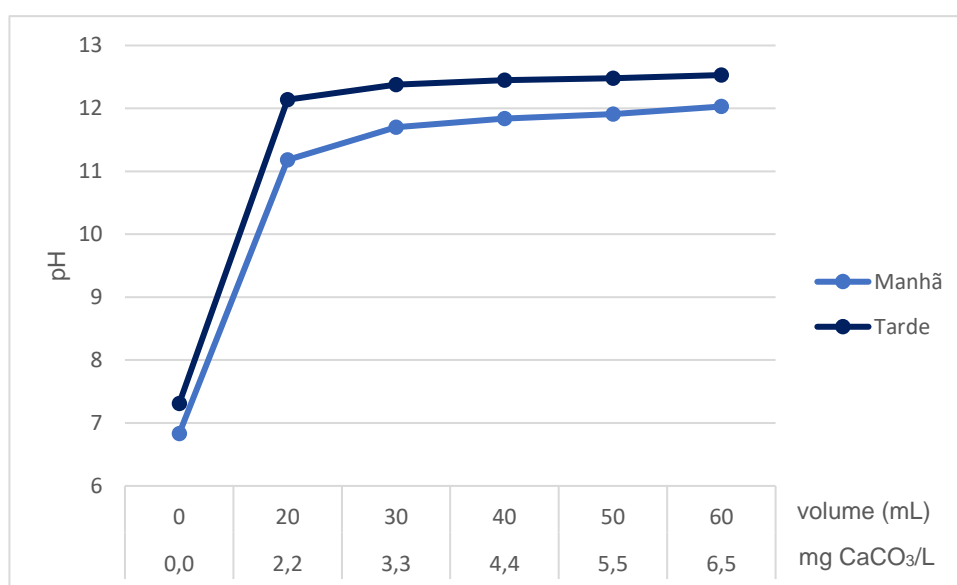


Figura 7.11 - Influência dos insolúveis de cal no pH da água residual (Fase 3).

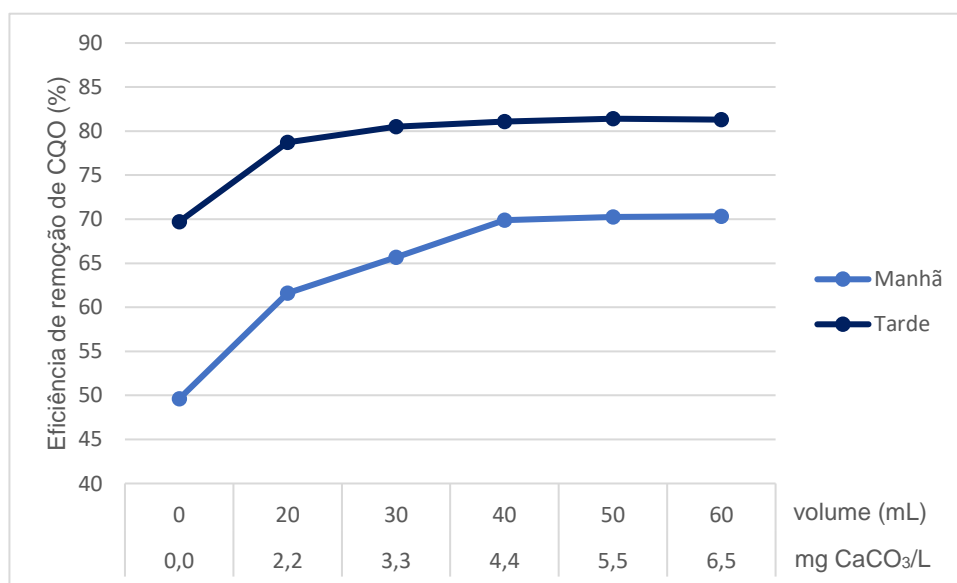


Figura 7.12 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de CQO (Fase 3).

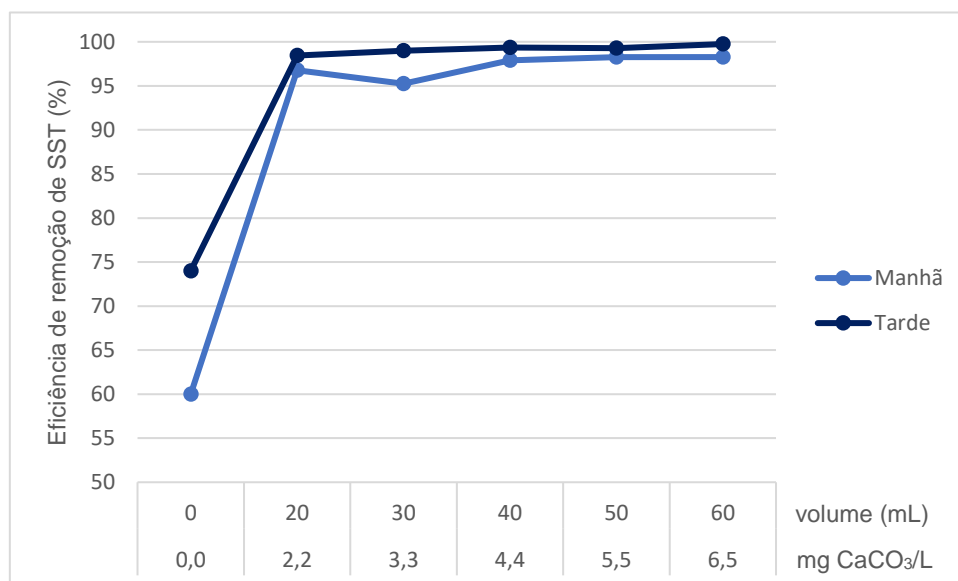


Figura 7.13 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de SST (Fase 3).

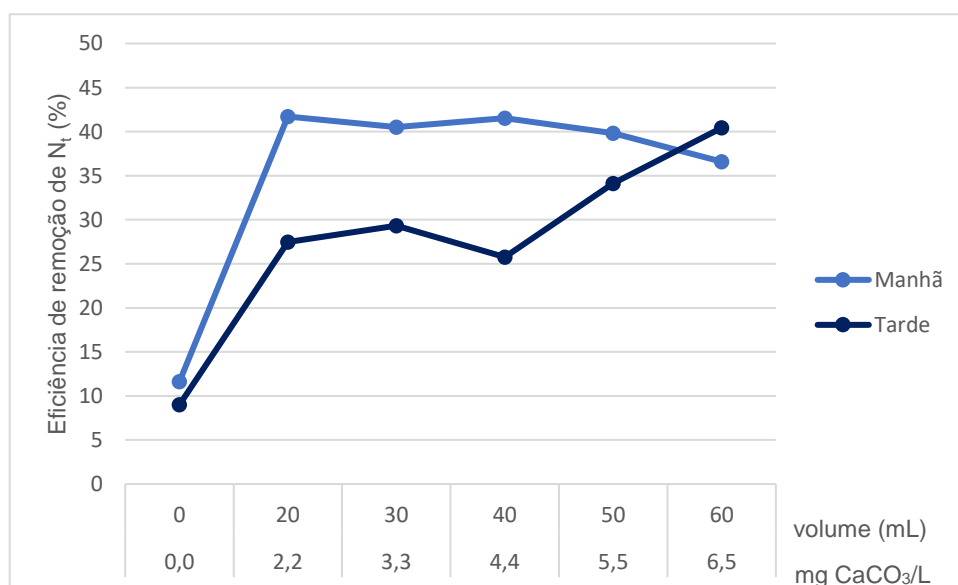


Figura 7.14 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de azoto (Fase 3).

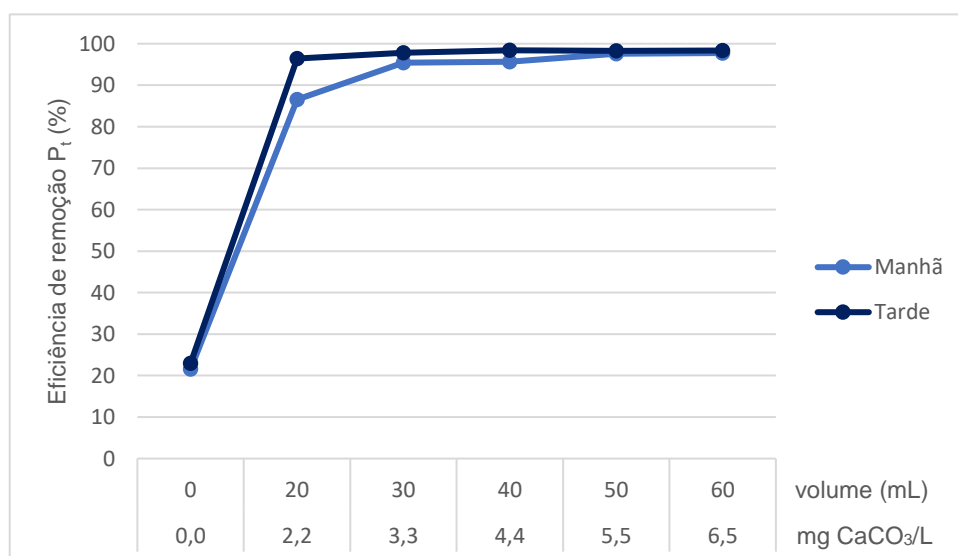


Figura 7.15 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de fósforo (Fase 3).

O doseamento de insolúveis de cal provoca, comparativamente ao ensaio em branco, um aumento exponencial do pH. Contudo, esta tendência não se verifica entre dosagens (Figura 7.11). A partir da dose de 2,2 mgCaCO₃/L a água residual apresenta um valor de pH superior a 11, que deverá ser reduzido de modo a evitar distúrbios no processo biológico (tratamento secundário).

Utilizando como referência os valores do ensaio em branco (49,6% manhã; 69,7% tarde), a eficiência de remoção de CQO na amostra recolhida no período da manhã atinge um aumento na ordem dos 20%, enquanto que na amostra recolhida no período da tarde esse acréscimo atinge apenas 10%.

Apesar do incremento reduzido na eficiência de remoção de CQO verificado na amostra recolhida da parte da tarde, esta atinge uma eficiência máxima de 81% para as doses de 4,4, 5,5 e 6,5 mgCaCO₃/L de insolúveis de cal, enquanto que na amostra recolhida na parte da manhã o máximo de remoção atingido para as mesmas dosagens foi 70% (Figura 7.12).

Em termos de eficiência de remoção de SST e de fósforo, esta foi praticamente total em ambas as amostras (Figura 7.13 e Figura 7.15).

Relativamente à remoção de nutrientes, a remoção de azoto não segue uma tendência, pelo que na amostra recolhida da parte da manhã a sua eficiência de remoção máxima (41,5%) é atingida em doses mais baixas (2,2 e 4,4 mgCaCO₃/L), enquanto que na amostra recolhida da parte da tarde, o máximo de eficiência (40,4%) é atingido aquando o doseamento do maior volume de insolúveis de cal (6,5 mgCaCO₃/L) (Figura 7.14).

As Tabela 7.21 e Tabela 7.22 apresentam a síntese das eficiências de remoção calculadas com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados no período da manhã e da tarde, respetivamente.

Tabela 7.21 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 3 (manhã).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca²⁺ (mgCaCO₃/L)	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de SST (%)	Eficiência de remoção de N_t (%)	Eficiência de remoção de P_t (%)
0	0,0	6,83	49,6	60,0	11,6	21,6
20	2,2	11,18	61,6	96,8	41,7	86,6
30	3,3	11,70	65,7	95,2	40,5	95,4
40	4,4	11,84	69,9	97,9	41,5	95,6
50	5,5	11,91	70,3	98,3	39,8	97,6
60	6,5	12,03	70,3	98,3	36,6	97,8

Tabela 7.22 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 3 (tarde).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de SST (%)	Eficiência de remoção de N _t (%)	Eficiência de remoção de P _t (%)
0	0,0	7,31	69,7	74,0	9,0	23,0
20	2,2	12,14	78,7	98,5	27,5	96,4
30	3,3	12,38	80,5	99,0	29,3	97,8
40	4,4	12,45	81,1	99,4	25,8	98,4
50	5,5	12,48	81,4	99,3	34,1	98,3
60	6,5	12,53	81,3	99,7	40,4	98,4

A utilização dos insolúveis de cal como coagulante promoveu um acréscimo das eficiências de remoção de:

- CQO entre 12 e 21% para a amostra recolhida no período da manhã e entre 10 e 12% para a amostra recolhida no período da tarde;
- SST entre 35 e 38% para a amostra recolhida no período da manhã e 25% para a amostra recolhida no período da tarde;
- N_t entre 25 e 30% para a amostra recolhida no período da manhã e entre 17 e 31% para a amostra recolhida no período da tarde;
- P_t entre 65 e 76% para a amostra recolhida no período da manhã e entre 73 e 75% para a amostra recolhida no período da tarde.

Estes resultados demonstram a eficácia da utilização dos insolúveis de cal como coagulante, aproximando-se dos valores máximos de referência de uma DPA (Tabela 3.4), ou superando-os, no caso dos SST e do fósforo.

7.4. Fase 4 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Évora)

Nesta fase, à semelhança da fase anterior, realizou-se uma análise mais pormenorizada do potencial de utilização dos insolúveis de cal como coagulante, avaliando-se, para além da CQO e dos SST, a capacidade de remoção de nutrientes (azoto e fósforo). A caracterização da amostra de insolúveis de cal encontra-se resumida na Tabela 7.1.

Os resultados dos ensaios realizados às amostras de água residual recolhidas no período da manhã e da tarde apresentam-se nas Tabela 7.23 e Tabela 7.24, respetivamente.

Tabela 7.23 - Parâmetros referentes à água residual à entrada e à saída do decantador 1º e respectivas eficiências de remoção (manhã) (Fase 4).

Parâmetro	Unidades	Água residual afluyente ao decantador 1º	Água residual à saída do decantador 1º	Eficiência (%)
pH	-	7,94	7,43	-
CQO	mg O ₂ /L	750	450	40,0
SST	mg/L	310	76	75,5
N _t	mg/L	78,0	51,0	34,6
P _t	mg/L	5,7	4,7	17,5

Tabela 7.24 - Parâmetros referentes à água residual à entrada e à saída do decantador 1º e respectivas eficiências de remoção (tarde) (Fase 4).

Parâmetro	Unidades	Água residual afluyente ao decantador 1º	Água residual à saída do Decantador 1º	Eficiência (%)
pH	-	7,51	7,45	-
CQO	mg O ₂ /L	920	460	50,0
SST	mg/L	339	116	65,8
N _t	mg/L	67,0	71,0	-6,0
P _t	mg/L	6,1	5,1	16,4

As eficiências de remoção apresentadas pelo decantador primário no momento da recolha das amostras de água residual, aproximam-se dos máximos de referência relativos a uma DPC (Tabela 3.4), com exceção do fósforo, para o qual esse valor é superado, alcançando eficiências de 17,5% e 16,4% no período da manhã e da tarde, respetivamente.

À semelhança da ETAR de Castelo Branco, o decantador primário apresenta uma eficiência negativa relativamente à remoção de azoto na amostra recolhida na parte da tarde. Esta discrepância de valores, entre a entrada e a saída do decantador primário, pode dever-se aos seguintes motivos: erro de método; variação com base na natureza da água residual; degradação ao longo do percurso até à ETAR (mais, ou menos significativa) e, recolha não robusta (amostra simples e não composta).

As condições de afluência a cada um dos copos (CQO, SST, N_t e P_t), em função do volume de insolúveis de cal doseado, foram estimadas através da realização de um balanço de massa, cujos resultados se apresentam resumidos na Tabela 7.25 para a amostra de água residual recolhida no período da manhã e na Tabela 7.26 para a amostra recolhida no período da tarde.

Tabela 7.25 - Condições de afluência (manhã) (Fase 4).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	0,0	750	310	78,0	5,7
20	2,2	707	1 213	70,2	5,1
30	3,3	722	1 680	70,2	5,1
40	4,4	738	2 147	70,2	5,1
50	5,5	754	2 614	70,2	5,1
60	6,5	770	3 081	70,2	5,1

Tabela 7.26 - Condições de afluência (tarde) (Fase 4).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	0,0	920	339	67,0	6,1
20	2,2	860	1 239	60,3	5,5
30	3,3	875	1 706	60,3	5,5
40	4,4	891	2 173	60,3	5,5
50	5,5	907	2 640	60,3	5,5
60	6,5	923	3 107	60,3	5,5

Os resultados do estudo efetuado aos sobrenadantes provenientes dos ensaios Jar-test encontram-se resumidos nas Tabela 7.27 e Tabela 7.28, para as amostras de água residual recolhidas no período da manhã e da tarde, respetivamente.

Tabela 7.27 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (manhã) (Fase 4).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	0,0	8,05	400	98	72,0	4,2
20	2,2	11,91	250	6	55,0	0,3
30	3,3	12,06	220	7	58,0	0,3
40	4,4	12,17	210	7	61,0	0,3
50	5,5	12,20	170	6	59,0	0,2
60	6,5	12,24	168	11	62,0	0,3

Tabela 7.28 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (tarde) (Fase 4).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	0,0	7,48	315	78	61,0	4,6
20	2,2	11,70	250	16	46,0	0,4
30	3,3	11,76	230	7	46,0	0,4
40	4,4	12,01	220	0	48,0	0,3
50	5,5	12,16	160	9	48,0	0,3
60	6,5	12,21	161	9	47,0	0,3

Nas figuras seguintes, pode observar-se a influência exercida pelos insolúveis de cal no valor de pH da água residual (Figura 7.16), e na eficiência de remoção de CQO (Figura 7.17), SST (Figura 7.18), N_t (Figura 7.19) e P_t (Figura 7.20).

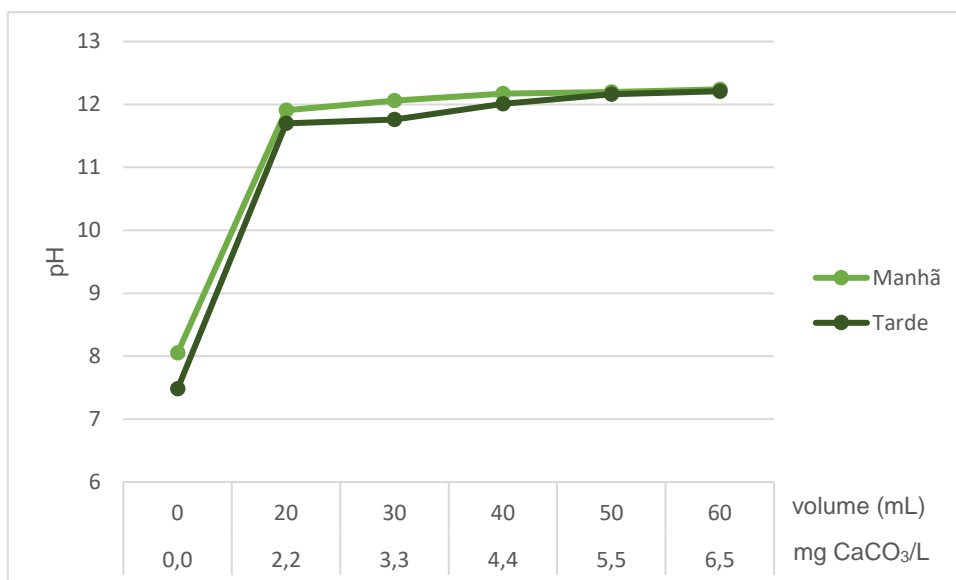


Figura 7.16 - Influência dos insolúveis de cal no pH da água residual (Fase 4).

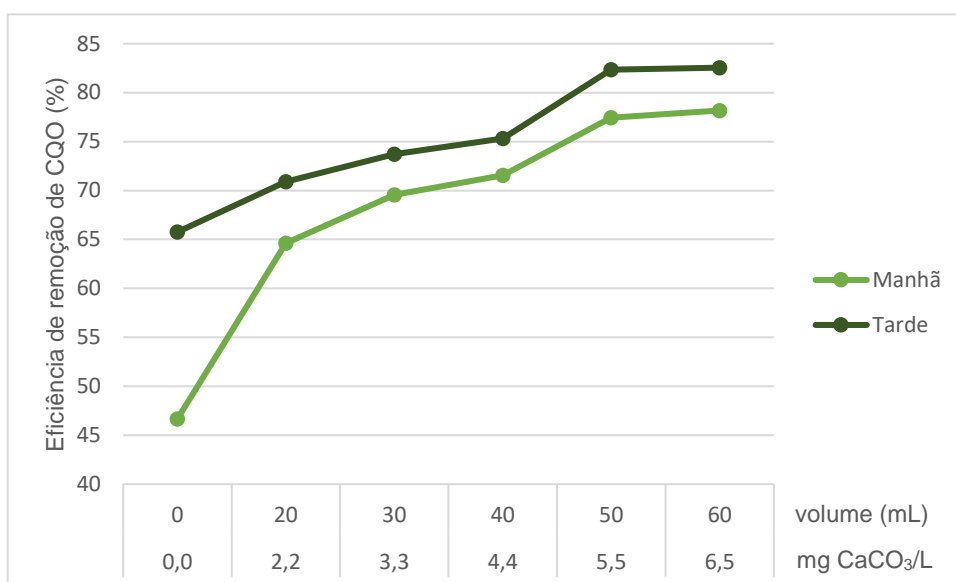


Figura 7.17 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de CQO (Fase 4).

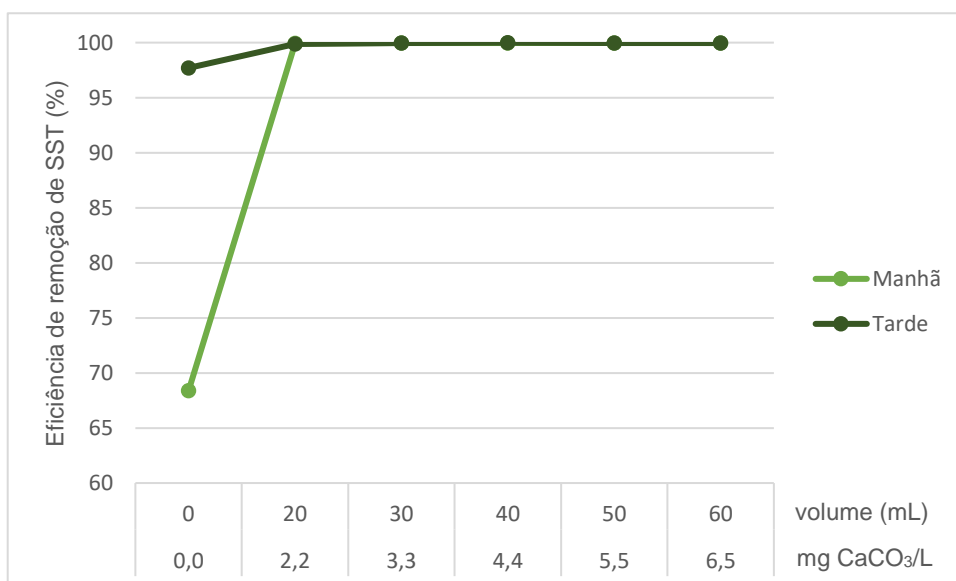


Figura 7.18 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de SST (Fase 4).

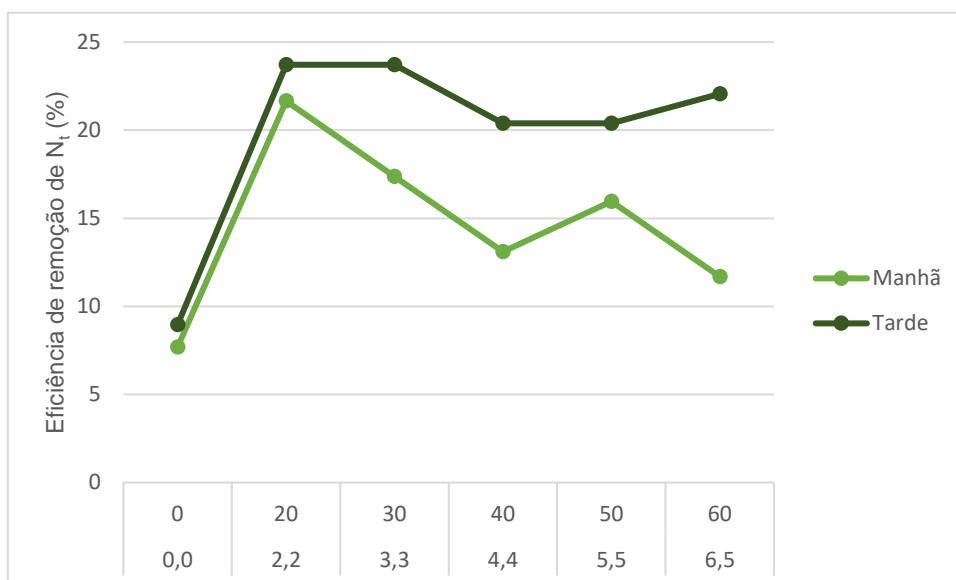


Figura 7.19 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de azoto (Fase 4).

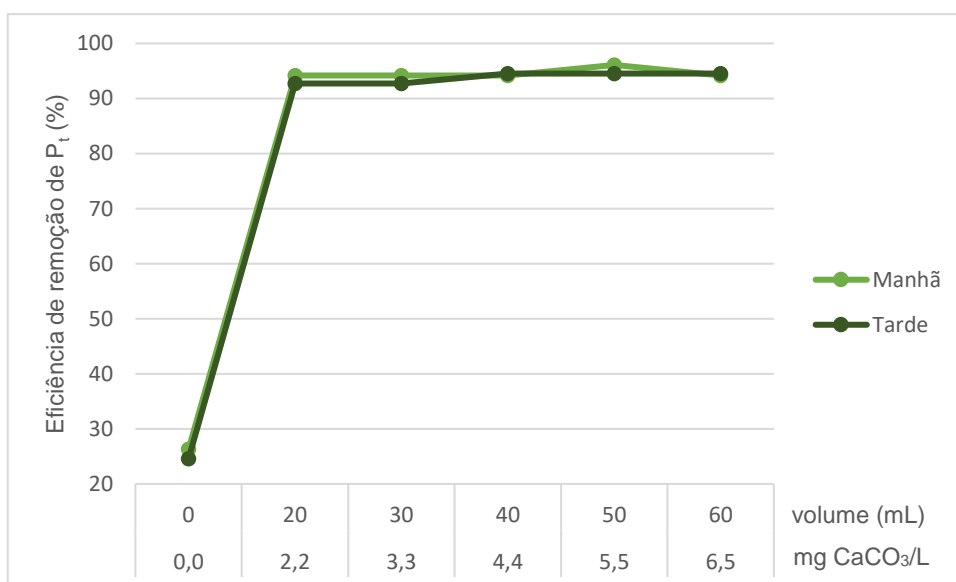


Figura 7.20 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de fósforo (Fase 4).

O doseamento de insolúveis de cal provoca, comparativamente ao ensaio em branco, um aumento exponencial do pH. Contudo, esta tendência não se verifica entre dosagens (Figura 7.16). A partir da dose de 2,2 mgCaCO₃/L a água residual apresenta um valor de pH próximo a 12, que deverá ser reduzido de modo a evitar distúrbios no processo biológico (tratamento secundário).

A eficiência de remoção de CQO aumenta com a dosagem de coagulante, atingindo um máximo de 78,2% e de 82,6% para as amostras recolhidas no período da manhã e da tarde, respetivamente (Figura 7.17). Comparativamente aos resultados do ensaio em branco (46,7% manhã; 65,8% tarde), estes valores representam um acréscimo na eficiência do decantador primário de 32% (manhã) e de 17% (tarde).

A remoção de SST e de fósforo foi praticamente total nas duas amostras analisadas (Figura 7.18 e Figura 7.20).

Relativamente à remoção de nutrientes, a remoção de azoto não segue uma tendência, atingindo a sua eficiência de remoção máxima (22% manhã; 24% tarde) com o doseamento mínimo de insolúveis (2,2 mgCaCO₃/L) (Figura 7.19).

As Tabela 7.29 e Tabela 7.30 apresentam a síntese das eficiências de remoção calculadas com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados no período da manhã e da tarde, respetivamente.

Tabela 7.29 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 4 (manhã).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de SST (%)	Eficiência de remoção de N _t (%)	Eficiência de remoção de P _t (%)
0	0,0	8,05	46,7	68,4	7,7	26,3
20	2,2	11,91	64,6	99,5	21,7	94,2
30	3,3	12,06	69,5	99,6	17,4	94,2
40	4,4	12,17	71,6	99,7	13,1	94,2
50	5,5	12,20	77,5	99,8	16,0	96,1
60	6,5	12,24	78,2	99,6	11,7	94,2

Tabela 7.30 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 4 (tarde).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de SST (%)	Eficiência de remoção de N _t (%)	Eficiência de remoção de P _t (%)
0	0,0	7,48	65,8	77,0	9,0	24,6
20	2,2	11,70	70,9	98,7	23,7	92,7
30	3,3	11,76	73,7	99,6	23,7	92,7
40	4,4	12,01	75,3	100,0	20,4	94,5
50	5,5	12,16	82,4	99,7	20,4	94,5
60	6,5	12,21	82,6	99,7	22,1	94,5

A utilização dos insolúveis de cal como coagulante promoveu um acréscimo das eficiências de remoção de:

- CQO entre 18 e 32% para a amostra recolhida no período da manhã, e, entre 5 e 17% para a amostra recolhida no período da tarde;
- SST em 31% para a amostra recolhida no período da manhã, e, 23% para a amostra recolhida no período da tarde;
- N_t entre 4 e 14% para a amostra recolhida no período da manhã, e, entre 11 e 15% para a amostra recolhida no período da tarde;
- P_t entre 68 e 70% para as duas amostras recolhidas.

Estes resultados demonstram a eficácia da utilização dos insolúveis de cal como coagulante, aproximando-se dos valores máximos de referência para uma DPA (Tabela 3.4) ou superando-os, no caso dos SST.

7.5. Análise comparativa: Intervalo ótimo de dosagem

Nos gráficos seguintes são comparados os resultados entre as diferentes amostras de água residual analisadas, relativamente ao valor de pH (Figura 7.21), às eficiências de remoção de CQO (Figura 7.22), SST (Figura 7.23), N_t (Figura 7.24) e P_t (Figura 7.25), no intervalo ótimo de dosagem de insolúveis de cal.

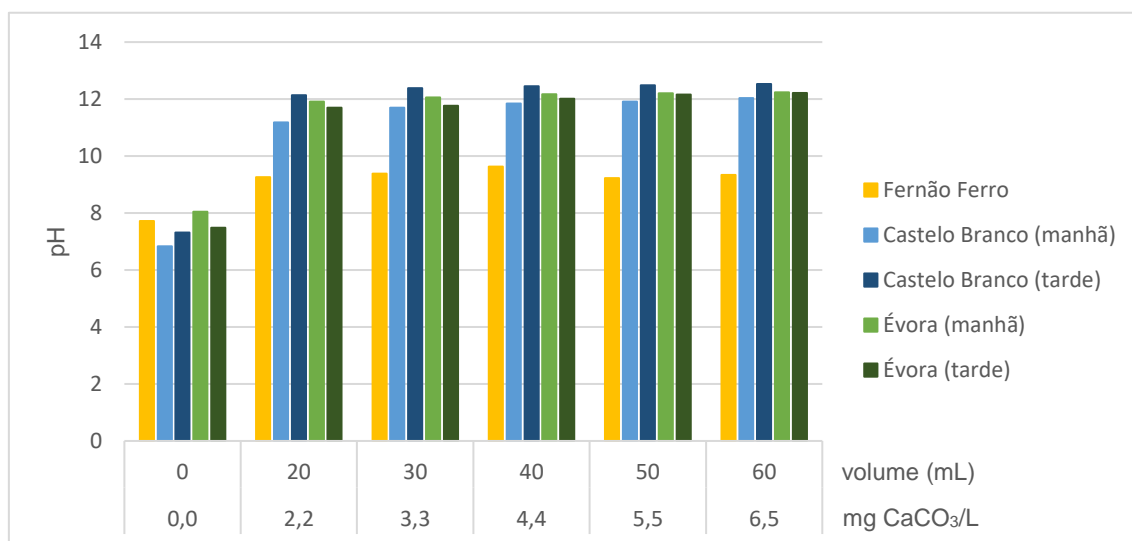


Figura 7.21 - Influência dos insolúveis de cal no pH das águas residuais em estudo.

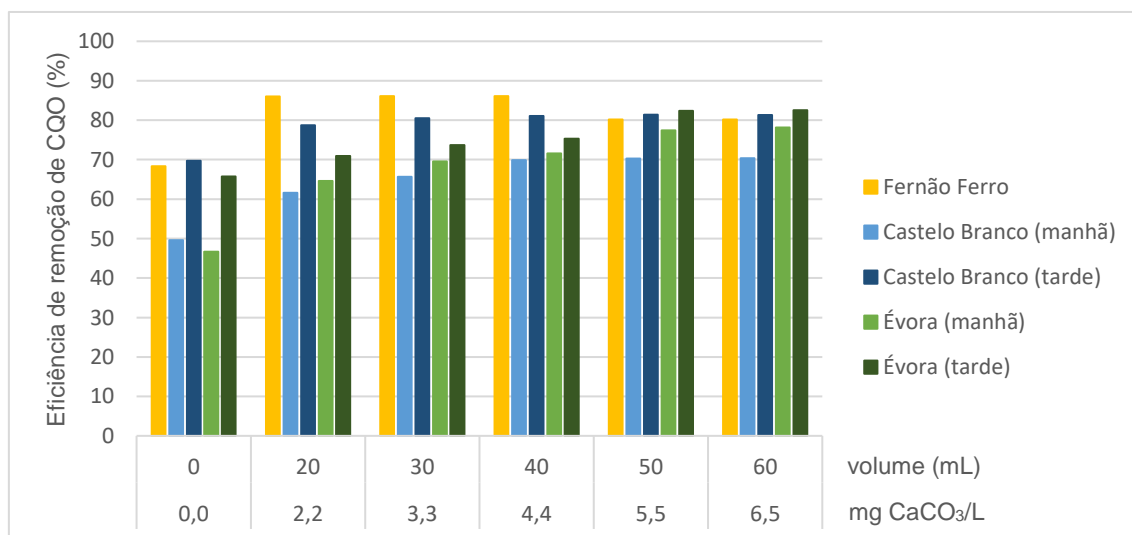


Figura 7.22 - Influência dos insolúveis de cal nas eficiências de remoção de CQO das águas residuais em estudo.

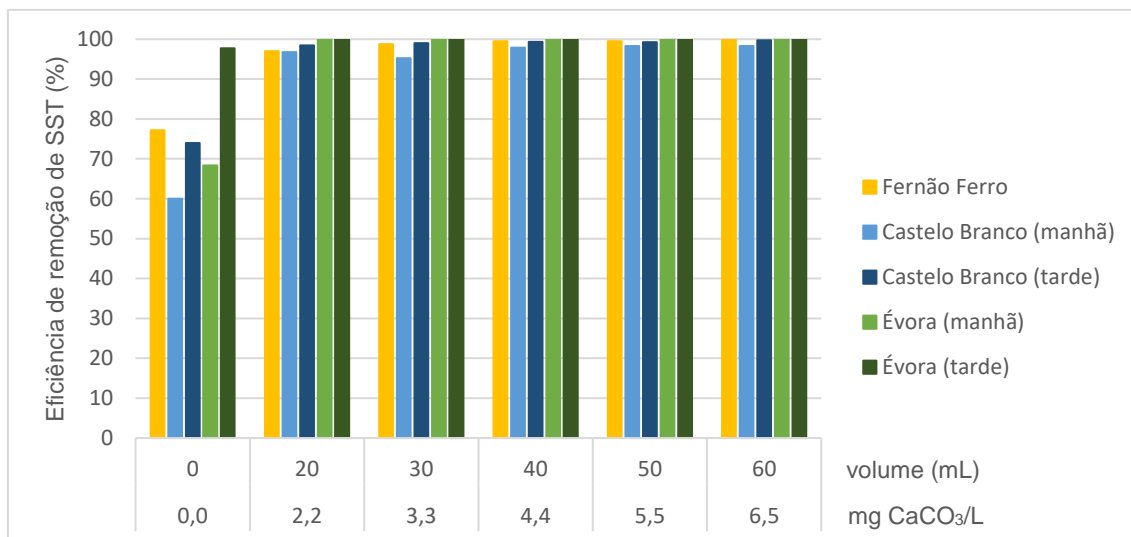


Figura 7.23 - Influência dos insolúveis de cal nas eficiências de remoção de SST das águas residuais em estudo.

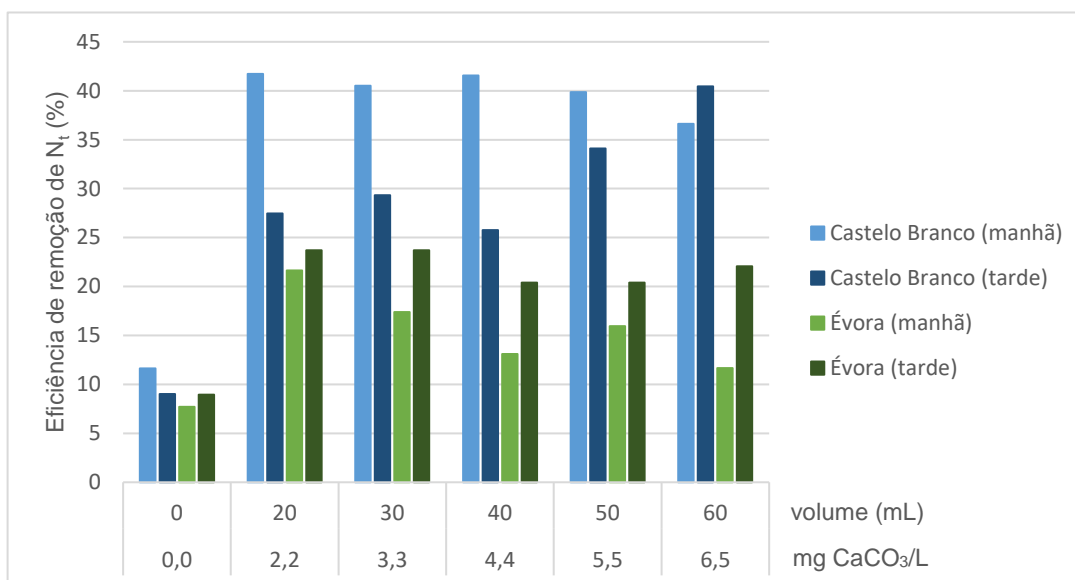


Figura 7.24 - Influência dos insolúveis de cal nas eficiências de remoção de azoto das águas residuais em estudo.

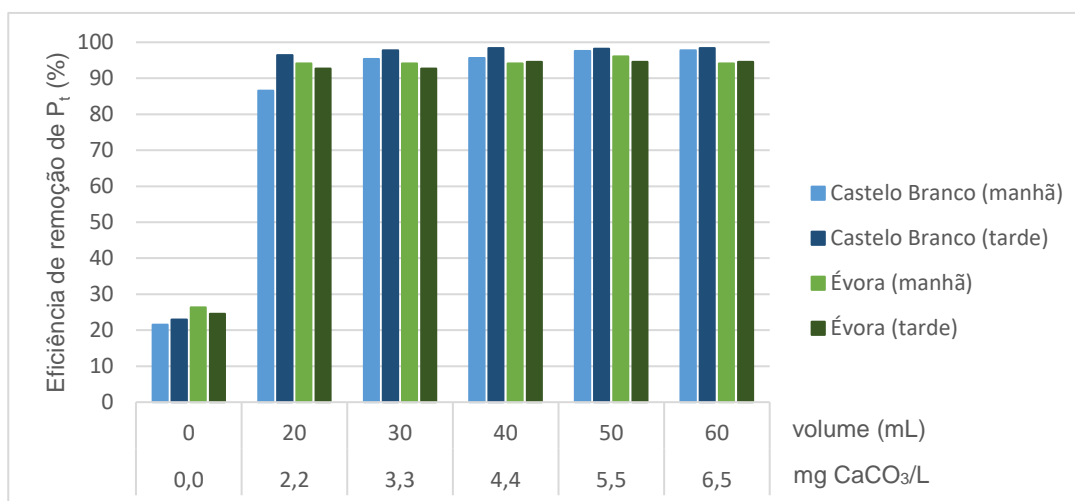


Figura 7.25 - Influência dos insolúveis de cal nas eficiências de remoção de fósforo das águas residuais em estudo.

O doseamento de insolúveis de cal provoca, comparativamente ao ensaio em branco, um aumento exponencial do pH em todas as águas residuais, com exceção da amostra proveniente da ETAR de Fernão Ferro, a qual aumenta gradualmente (Figura 7.21).

Este aumento eleva o pH, em todas as doses, para um valor superior a 11. Dessa forma, o intervalo de dosagem ótimo requer um sistema de redução de pH, como a recarbonatação ou a adição de compostos ácidos, de modo a evitar distúrbios no processo biológico (tratamento secundário) e, garantindo, valores inferiores ao limite de emissão (VLE) de descarga de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998.

A eficiência de remoção de CQO atinge os 80% nas águas residuais da ETAR de Fernão Ferro e de Castelo Branco (tarde) a partir da menor dose de insolúveis de cal aplicada (2,2 mgCaCO₃/L). Na ETAR de Évora (tarde), apenas nas maiores dosagens (5,5 e 6,5 mgCaCO₃/L) foram registadas eficiências superiores a esse valor. Nas restantes ETAR e períodos de recolha, a eficiência de remoção de CQO manteve-se inferior a 80% ao longo do intervalo ótimo de dosagem (Figura 7.22).

Neste intervalo, a remoção de SST é praticamente total em todas as amostras analisadas (Figura 7.23).

Relativamente à remoção de nutrientes, o azoto foi removido com maior eficiência na água residual da ETAR de Castelo Branco (>25%), comparativamente ao observado na ETAR de Évora (<25%) (Figura 7.24). Quanto ao fósforo, a eficiência de remoção verificou-se superior a 90% ao longo do intervalo ótimo de dosagem (Figura 7.25).

As eficiências de remoção obtidas são bastante satisfatórias, aproximando-se do valor máximo dos intervalos de referência para uma DPA (Tabela 3.4). Este fator indicia um elevado potencial de reutilização dos insolúveis de cal enquanto coagulante neste processo.

Considerando os valores de remoção de CQO e SST, definiu-se como dose ótima de insolúveis de cal a aplicar numa DPA, a dose de 4,4 mgCaCO₃/L (40 mL).

7.6. Fase 5 – Doseamento de insolúveis de cal (ETAR de Évora)

Nesta fase, doseou-se o coagulante insolúveis de cal, caracterizado na Tabela 7.1, num intervalo de dosagem inferior ao ótimo. O objetivo desta fase consistiu em determinar a dose máxima que confira à água residual um valor de pH de aproximadamente 9, evitando dessa forma a sua redução a montante do tratamento secundário e, conseqüentemente, o acréscimo dos custos associados.

A água residual utilizada foi recolhida na ETAR de Évora no período da manhã, pelo que a sua caracterização se encontra na Tabela 7.23.

As condições de afluência a cada um dos copos (CQO, SST, N_t e P_t), em função do volume de suspensão de insolúveis doseado, foram estimadas através da realização de um balanço de massas, cujos resultados se apresentam resumidos na Tabela 7.31.

Tabela 7.31 - Condições de afluência (Fase 5).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca^{2+} (mgCaCO ₃ /L)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N_t (mg/L)	P_t (mg/L)
0	0,0	750	310	78,0	5,7
1	0,1	675	326	70,2	5,1
2	0,2	675	372	70,2	5,1
3	0,3	675	419	70,2	5,1
4	0,4	676	466	70,2	5,1
5	0,5	676	513	70,2	5,1
10	1,1	677	746	70,2	5,1

Os resultados do estudo efetuado aos sobrenadantes provenientes dos ensaios *Jar-test* encontram-se resumidos na Tabela 7.32.

Tabela 7.32 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (Fase 5).

Volume de amostra doseado (mL)	Ca^{2+} (mgCaCO ₃ /L)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N_t (mg/L)	P_t (mg/L)
0	0,0	8,05	400	98	72,0	4,2
1	0,1	8,63	340	74	70,0	2,9
2	0,2	8,95	340	72	69,0	1,6
3	0,3	9,18	260	64	66,0	1,0
4	0,4	9,43	260	58	74,0	0,8
5	0,5	9,60	240	34	64,0	0,7
10	1,1	11,08	240	20	63,0	0,4

Nas figuras seguintes, pode observar-se a influência dos insolúveis de cal no valor de pH da água residual (Figura 7.26), e na eficiência de remoção de CQO (Figura 7.27), SST (Figura 7.28), N_t (Figura 7.29) e P_t (Figura 7.30).

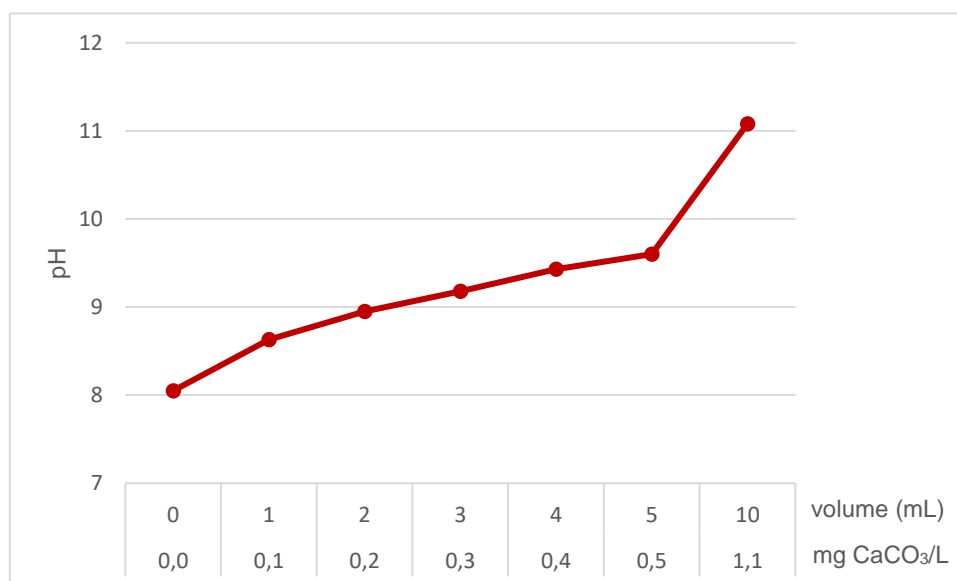


Figura 7.26 - Influência dos insolúveis de cal no pH da água residual (Fase 5).

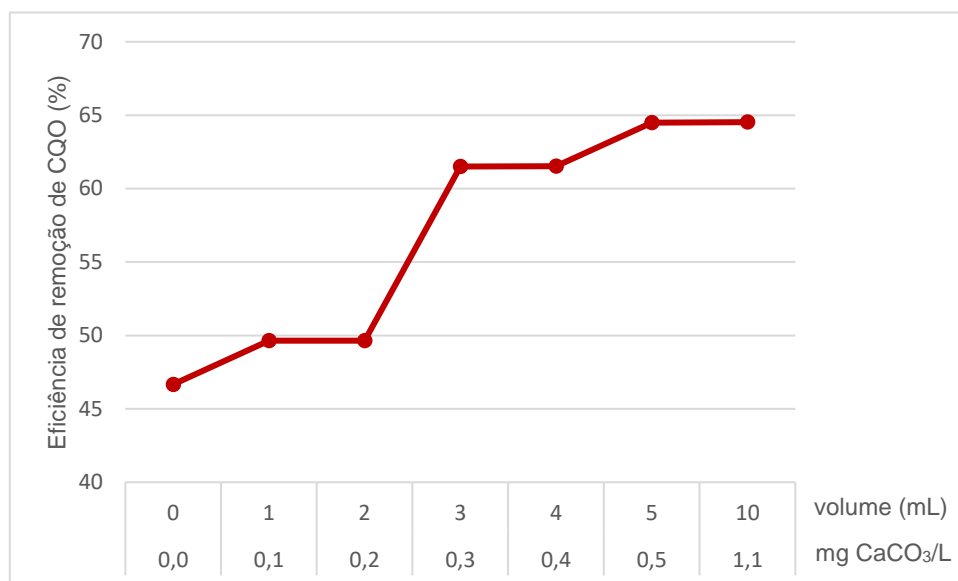


Figura 7.27 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de CQO (Fase 5).

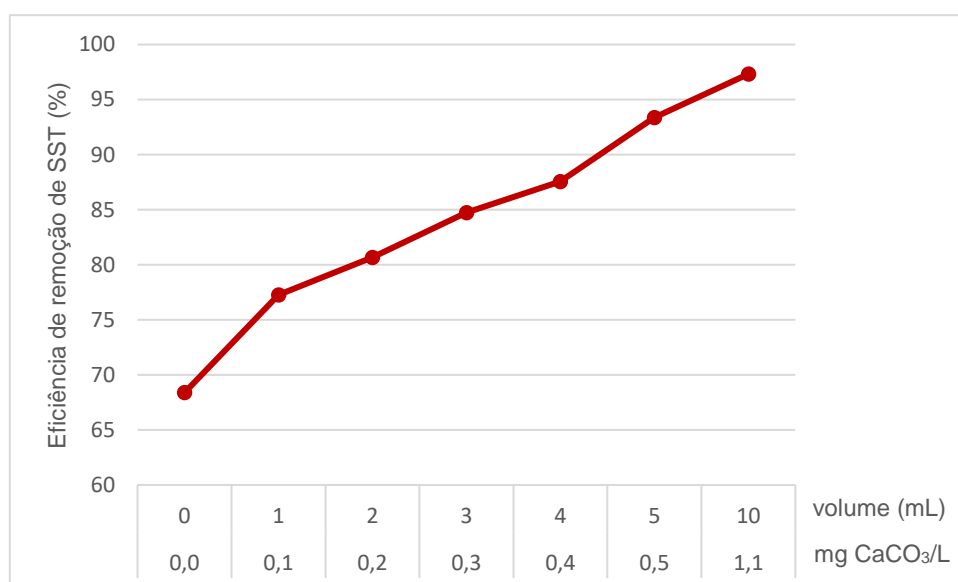


Figura 7.28 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de SST (Fase 5).

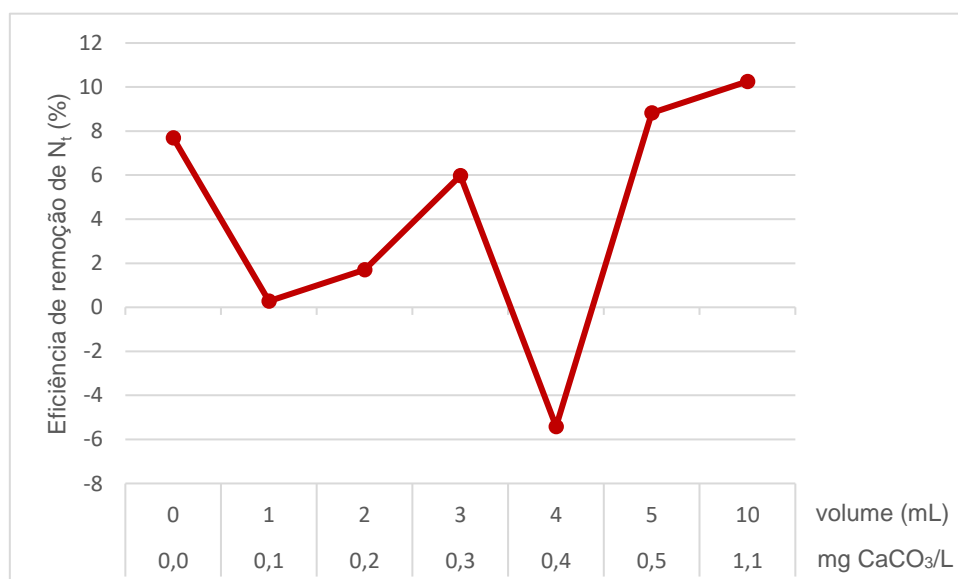


Figura 7.29 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de azoto (Fase 5).

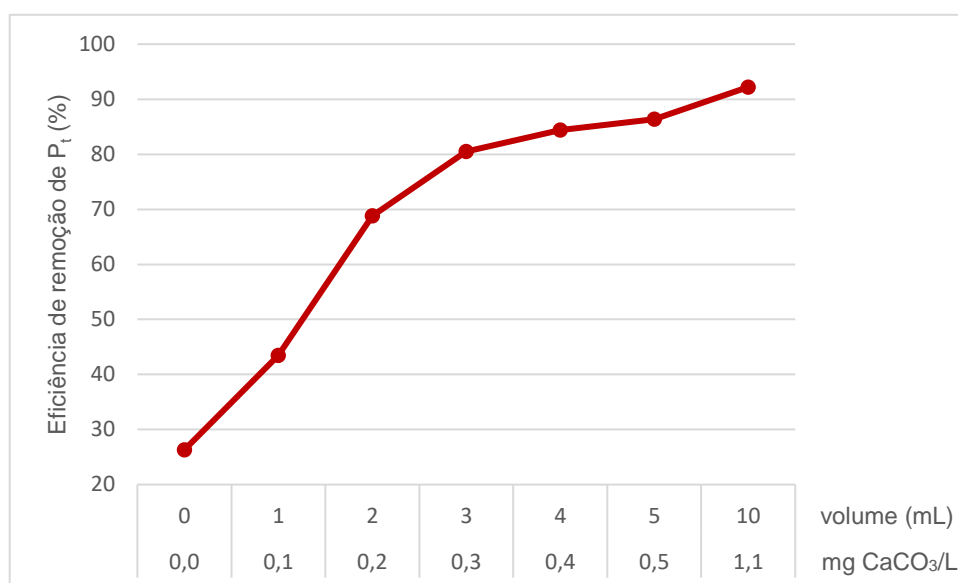


Figura 7.30 - Influência dos insolúveis de cal na remoção de fósforo (Fase 5).

Doseando apenas 0,3 mgCaCO₃/L de insolúveis de cal atinge-se um aumento da eficiência de remoção de CQO e SST na ordem dos 15% (Figura 7.27 e Figura 7.28) e de fósforo na ordem dos 54% (Figura 7.30). A partir desta dose, o valor de pH obtido apresenta-se superior a 9 (Figura 7.26), pelo que esta foi definida como a dose máxima de insolúveis de cal a introduzir, de modo a evitar potenciais constrangimentos nos processos subsequentes de uma ETAR.

Os resultados para a remoção de azoto foram inconclusivos, uma vez que a sua eficiência não segue uma tendência, apresentando uma grande assimetria de valores entre dosagens (Figura 7.29).

A Tabela 7.33 apresenta a síntese das eficiências de remoção calculadas com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios realizados

Tabela 7.33 - Síntese dos resultados obtidos na Fase 5.

Volume de amostra doseado (mL)	Ca ²⁺ (mgCaCO ₃ /L)	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de SST (%)	Eficiência de remoção de Nt (%)	Eficiência de remoção de Pt (%)
0	0,0	8,05	46,7	68,4	7,7	26,3
1	0,1	8,63	49,6	77,3	0,3	43,5
2	0,2	8,95	49,7	80,7	1,7	68,8
3	0,3	9,18	61,5	84,7	6,0	80,5
4	0,4	9,43	61,5	87,5	-	84,4
5	0,5	9,60	64,5	93,4	8,8	86,4
10	1,1	11,08	64,5	97,3	10,3	92,2

Apesar da diminuta dosagem de insolúveis de cal, as eficiências de remoção alcançadas vão de encontro ao esperado numa DPA (Tabela 3.4), com exceção da remoção de nutrientes.

7.7. Fase 6 – Estação Piloto

Na última fase desenvolveram-se numa estação piloto, quatro ensaios complementares aos ensaios *Jar-test* realizados.

Nos ensaios piloto I e II utilizou-se a dose ótima de insolúveis de cal (40 mL; 4,4 mgCaCO₃/L), definida tendo em consideração o potencial de remoção de CQO e de SST. Os ensaios piloto III e IV avaliaram o potencial da dose máxima de insolúveis de cal que conferiu à água residual um valor de pH aproximado de 9 (3 mL; 0,3 mgCaCO₃/L).

A caracterização da amostra de insolúveis de cal encontra-se resumida na Tabela 7.1.

7.7.1. Ensaio piloto I e II

A água residual em estudo nos ensaios piloto I e II, encontra-se caracterizadas na Tabela 7.34.

Tabela 7.34 - Parâmetros referentes à água residual afluyente à ETAR de Fernão Ferro.

Parâmetro	Unidades	Ensaio piloto I	Ensaio piloto II
pH	-	7,75	7,33
CQO	mg O ₂ /L	464	338
SST	mg/L	298	150
N _t	mg/L	95,5	71,7
P _t	mg/L	4,7	4,2

As condições de afluência à estação piloto (CQO, SST, N_t e P_t) foram estimadas através da realização de um balanço de massas, tendo em consideração os caudais apresentados no cenário 2 (Tabela 6.5), cujos resultados se encontram resumidos nas Tabela 7.35 e Tabela 7.36, para o ensaio piloto I e II, respetivamente.

Tabela 7.35 - Condições de afluência (Ensaio piloto I).

Recolha do efluente (horas)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	464	298	95,5	4,7
1 a 6	452	2 098	91,8	4,5

Tabela 7.36 - Condições de afluência (Ensaio piloto II).

Recolha do efluente (horas)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	338	150	71,7	4,2
1 a 8	331	1 956	68,9	4,0

Os resultados do estudo efetuado aos efluentes primários provenientes da estação piloto encontram-se descritos nas Tabela 7.37 e Tabela 7.38, para o ensaio piloto I e II, respetivamente.

Tabela 7.37 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (Ensaio piloto I).

Recolha do efluente (horas)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	7,89	250	170	92,5	4,7
1	9,48	186	286	82,9	3,1
2	11,37	158	310	80,1	2,4
3	11,39	158	274	79,6	2,1
4	11,44	158	254	78,5	2,1
5	11,42	130	286	78,2	2,1
6	11,85	121	254	76,8	1,8

Tabela 7.38 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (Ensaio piloto II).

Recolha do efluente (horas)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	7,55	313	116	70,3	3,8
1	10,01	262	306	61,4	2,7
2	10,61	237	350	63,6	2,3
3	10,62	245	426	63,6	2,3
4	11,12	169	468	59,7	1,9
5	11,43	178	316	59,7	1,9
6	11,05	220	262	62,8	1,9
7	11,54	195	226	61,1	1,9
8	11,55	178	220	61,6	1,7

Nas figuras seguintes, pode observar-se a influência dos insolúveis de cal no valor de pH da água residual (Figura 7.31), e na eficiência de remoção de CQO (Figura 7.32), SST (Figura 7.33), N_t (Figura 7.34) e P_t (Figura 7.35).

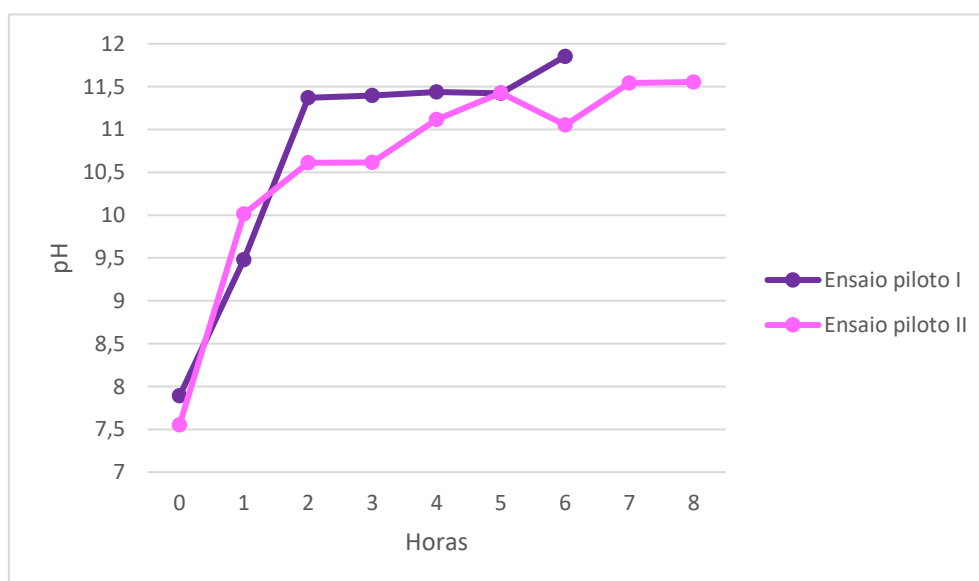


Figura 7.31 - Influência da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO₃/L) no pH da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

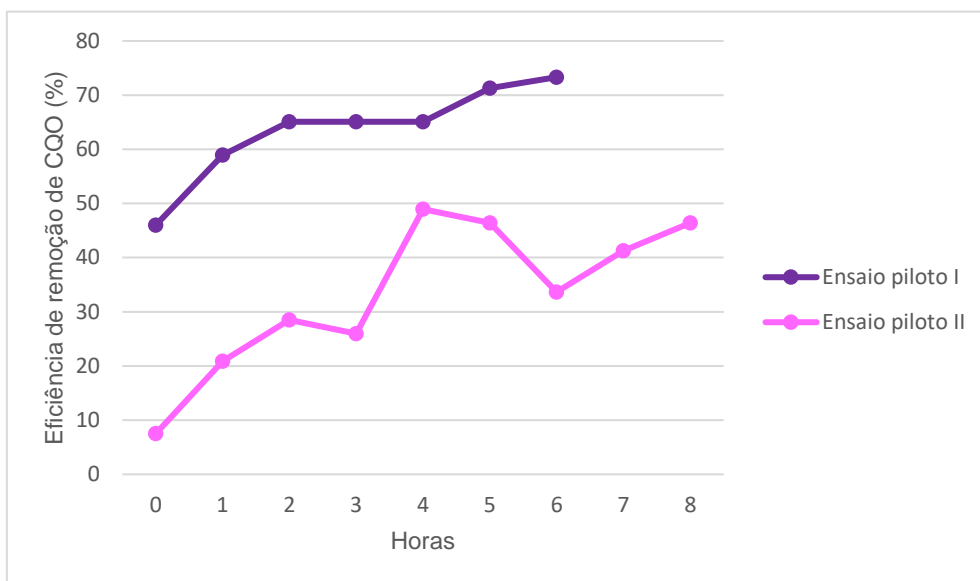


Figura 7.32 - Influencia da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO₃/L) na eficiência de remoção de CQO da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

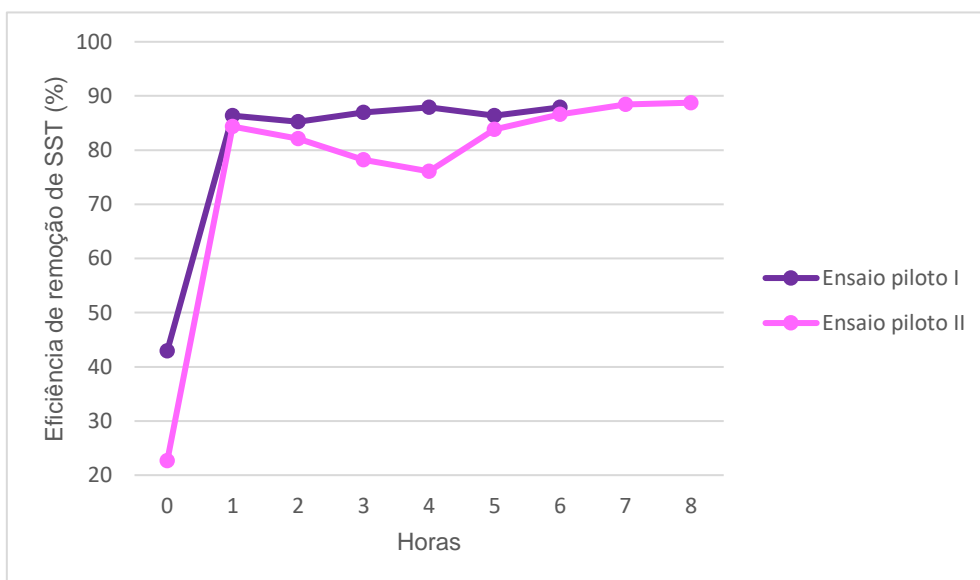


Figura 7.33 - Influencia da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO₃/L) na eficiência de remoção de SST da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

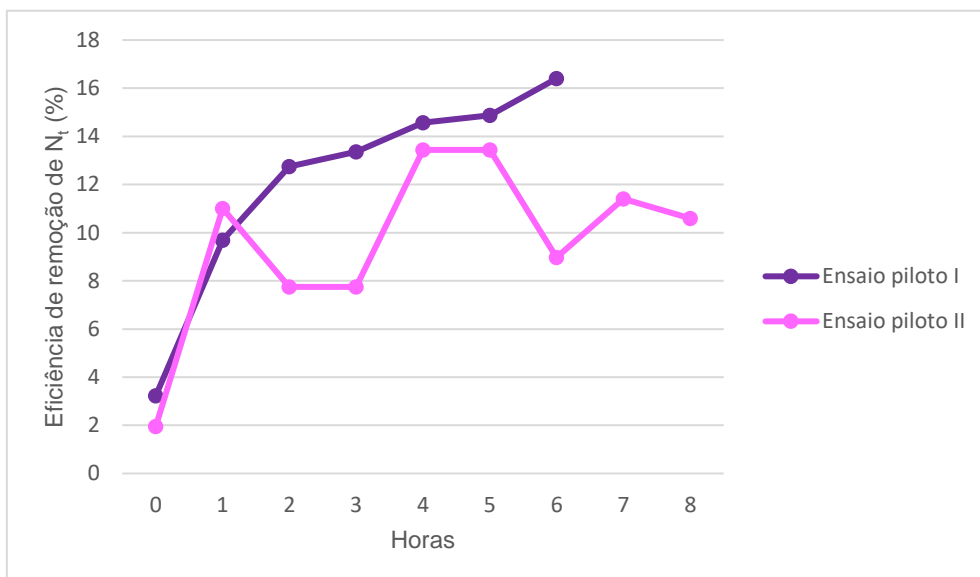


Figura 7.34 - Influência da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO₃/L) na eficiência de remoção de azoto da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

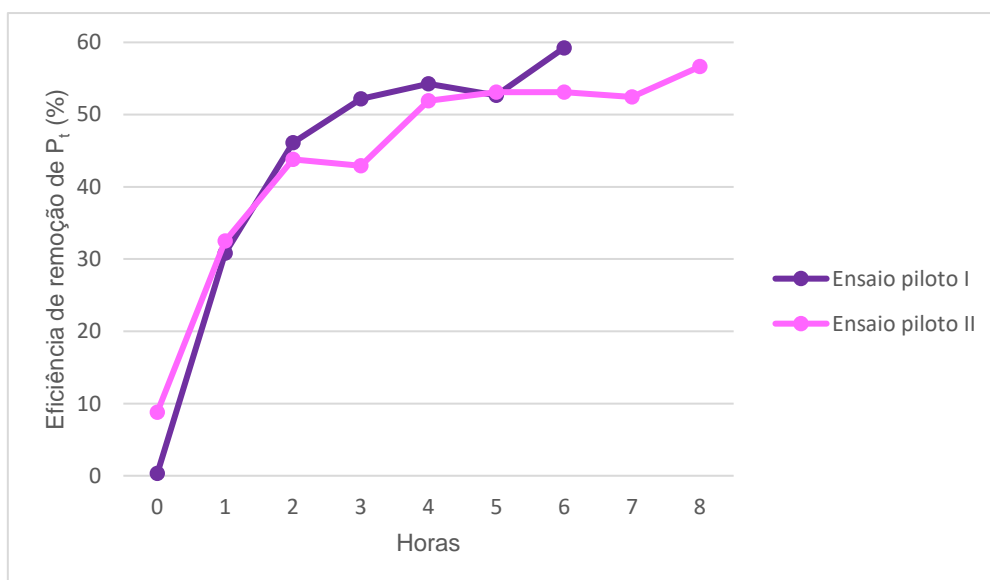


Figura 7.35 - Influência da dose ótima de insolúveis de cal (40mL ; 4,4mgCaCO₃/L) na eficiência de remoção de fósforo da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

Duas horas após o início da dosagem de coagulante, o pH atinge um valor próximo dos 11,5, a partir do qual estabiliza (Figura 7.31). Este facto, verificado igualmente nas fases 3 e 4, remete à utilização de um sistema de redução do valor de pH, evitando distúrbios nos processos subsequentes ao tratamento primário.

Quanto à remoção de CQO, comparativamente com a eficiência de remoção obtida pelo decantador sem a introdução de coagulante (ensaio piloto I – 46%; ensaio piloto II – 7,5%), o ensaio piloto I apresenta um acréscimo na ordem dos 27%, enquanto que o ensaio piloto II atinge um aumento de aproximadamente 40% (Figura 7.32).

Estima-se que as eficiências de remoção de CQO continuem a aumentar, estabilizando entre os 70% e os 80% (valores alcançados aquando a aplicação da dose ótima de insolúveis de cal nos ensaios *Jar-test* realizados (Figura 7.22)). Contudo, de modo a garantir esse aumento e estabilização, seria necessário um período de funcionamento superior a 8 horas.

O máximo de eficiência de SST (~ 90%), em ambos os ensaios piloto I e II, é alcançado uma hora após o início do doseamento dos insolúveis de cal, mantendo-se constante a partir desse momento (Figura 7.33).

No ensaio piloto I, a eficiência de remoção de azoto aumenta ao longo do período de funcionamento do piloto. No entanto, no ensaio piloto II, a remoção de azoto varia entre um máximo de 13,4% e um mínimo de 7,7%, não seguindo uma tendência nem tendo propensão para estabilizar. Assim, os resultados da remoção de azoto mostram-se, mais uma vez, inconclusivos.

Aquando a aplicação da dose ótima de insolúveis de cal, a remoção de fósforo aumenta exponencialmente em ambos os ensaios, tendo tendência para estabilizar próximo dos 55%, ficando aquém do esperado (95%). No entanto, observando-se a Figura 7.34 prevê-se um aumento na sua remoção. Um período de funcionamento superior a 8 horas, permitiria avaliar a significância desse aumento.

A Tabela 7.39 apresenta a síntese das eficiências de remoção calculadas para os ensaios *Jar-test* e para as estações piloto I e II realizados.

Tabela 7.39 - Síntese dos resultados obtidos nos ensaios *Jar-test* e nas estações piloto I e II.

Ensaio <i>Jar-test</i> e estação piloto	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de SST (%)	Eficiência de remoção de N _t (%)	Eficiência de remoção de P _t (%)
Fernão Ferro	9,63	86,1	99,5	-	-
Castelo Branco (manhã)	11,84	69,9	97,9	41,5	95,6
Castelo Branco (tarde)	12,45	81,1	99,4	25,8	98,4
Évora (manhã)	12,17	71,6	99,7	13,1	94,2
Évora (tarde)	12,01	75,3	100	20,4	94,5
Ensaio piloto I	11,85	73,3	87,9	16,4	59,2
Ensaio piloto II	11,55	46,4	88,8	10,6	56,6

As eficiências obtidas nos ensaios piloto ficaram aquém do esperado, sendo inferiores às alcançadas nos ensaios *Jar-test*. Este facto justifica-se pela diferente natureza do ensaio (contínuo de não contínuo) e pelas condições da sua realização (os ensaios *Jar-test* decorrem num ambiente controlado e com apenas um litro de água residual por copo).

A dose ótima de insolúveis de cal apresenta-se como satisfatória quando utilizada numa DPA, alcançando eficiências de remoção próximas ou superiores aos seus máximos de referência (Tabela 3.4). Com exceção da remoção de fósforo obtida nos ensaios piloto, a qual se verifica inferior ao mínimo teórico de referência (65%), sendo expectável que o prolongamento do funcionamento da estação piloto possibilite o seu aumento.

A principal desvantagem associada à dose ótima de insolúveis de cal é o elevado pH que esta confere à água residual, sendo necessário a sua redução através de um sistema de recarbonatação ou da introdução de sais metálicos, de modo a evitar distúrbios nos processos subsequentes de uma ETAR.

7.7.2. Ensaio piloto III e IV

A água residual em estudo nos ensaios piloto III e IV, encontra-se caracterizada na Tabela 7.40.

Tabela 7.40 - Parâmetros referentes à água residual afluyente à ETAR de Fernão Ferro.

Parâmetro	Unidades	Ensaio piloto III	Ensaio piloto IV
pH	-	7,64	7,65
CQO	mg O ₂ /L	668	482
SST	mg/L	198	296
N _t	mg/L	96,4	96,1
P _t	mg/L	5,2	5,4

As condições de afluência à estação piloto (CQO, SST, N_t e P_t) foram estimadas através da realização de um balanço de massas, tendo em consideração os caudais apresentados no cenário 2 (Tabela 6.5), cujos resultados se encontram resumidos nas Tabela 7.41 e Tabela 7.42 para o ensaio piloto III e IV, respetivamente.

Tabela 7.41 - Condições de afluência (Ensaio piloto III).

Recolha do efluente (horas)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	668	198	96,4	5,2
1 a 6	667	337	96,1	5,2

Tabela 7.42 - Condições de afluência (Ensaio piloto IV).

Recolha do efluente (horas)	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	482	296	96,1	5,4
1 a 9	481	435	95,8	5,4

Os resultados do estudo efetuado aos efluentes primários provenientes da estação piloto encontram-se descritos nas Tabela 7.43 e Tabela 7.44, para o ensaio piloto III e IV, respetivamente.

Tabela 7.43 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (Ensaio piloto III).

Recolha do efluente (horas)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	7,59	361	104	93,3	4,6
1	8,43	288	108	91,1	4,2
2	8,52	255	142	91,3	4,1
3	8,52	263	140	91,6	4,0
4	8,54	263	112	90,5	4,0
5	8,57	271	156	91,6	4,1
6	8,71	279	150	91,1	4,0

Tabela 7.44 - Parâmetros referentes aos sobrenadantes do ensaio *Jar-test* (Ensaio piloto IV).

Recolha do efluente (horas)	pH	CQO (mgO ₂ /L)	SST (mg/L)	N _t (mg/L)	P _t (mg/L)
0	7,50	289	134	91,1	4,7
1	8,13	249	134	90,5	4,2
2	8,33	241	132	91,1	4,0
3	8,40	249	142	91,3	4,0
4	8,42	241	140	90,2	3,9
5	8,47	249	162	89,1	3,8
6	8,55	265	130	89,1	3,7
7	8,86	265	166	88,8	3,6
8	8,90	257	166	88,5	3,5
9	8,88	217	150	88,0	3,5

Nas figuras seguintes, pode observar-se a influência dos insolúveis de cal no valor de pH da água residual (Figura 7.36), e na eficiência de remoção de CQO (Figura 7.37), SST (Figura 7.38), N_t (Figura 7.39) e P_t (Figura 7.40).

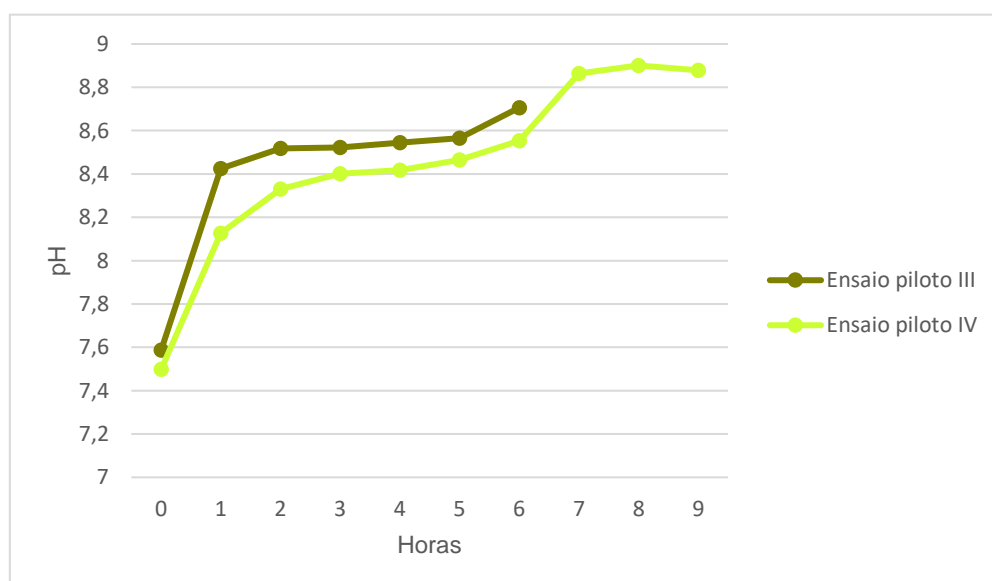


Figura 7.36 - Influência da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO₃/L) no pH da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

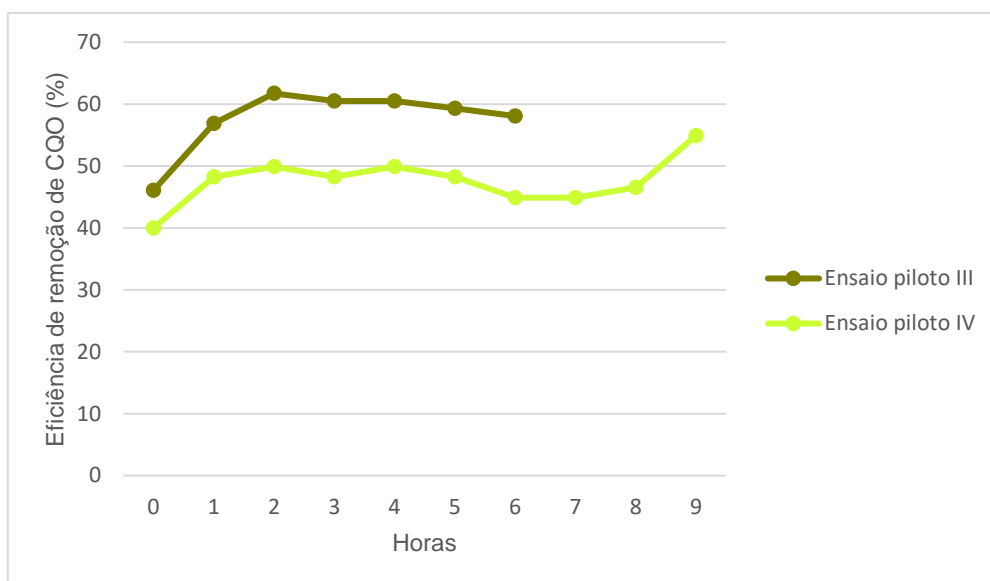


Figura 7.37 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO₃/L) na eficiência de remoção de CQO da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

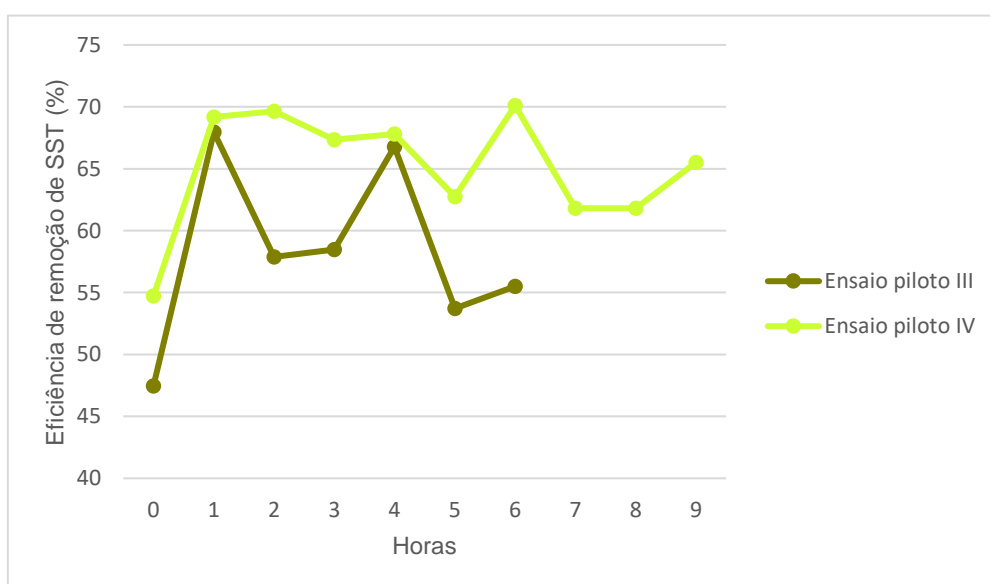


Figura 7.38 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO₃/L) na eficiência de remoção de SST da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

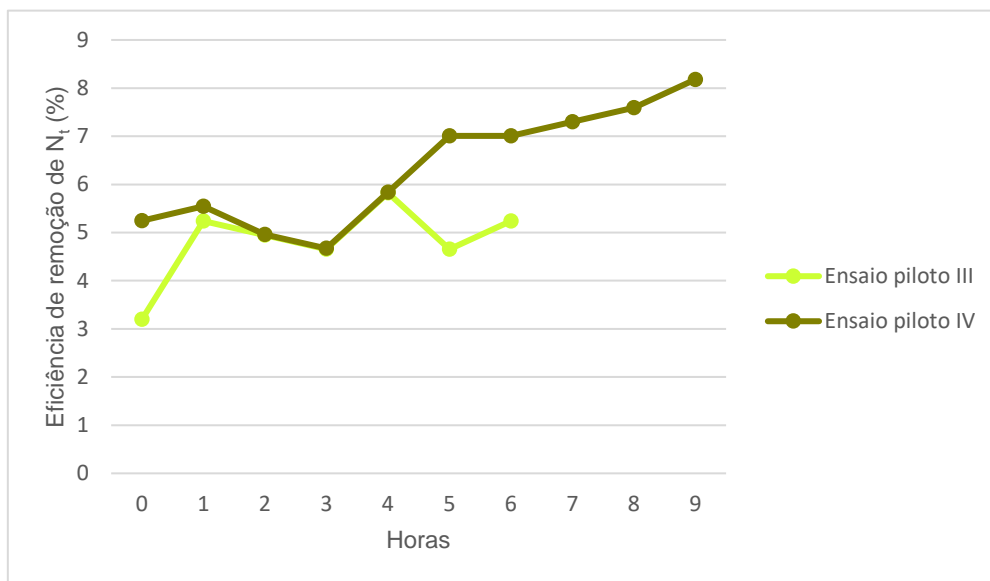


Figura 7.39 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO₃/L) na eficiência de remoção de azoto da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

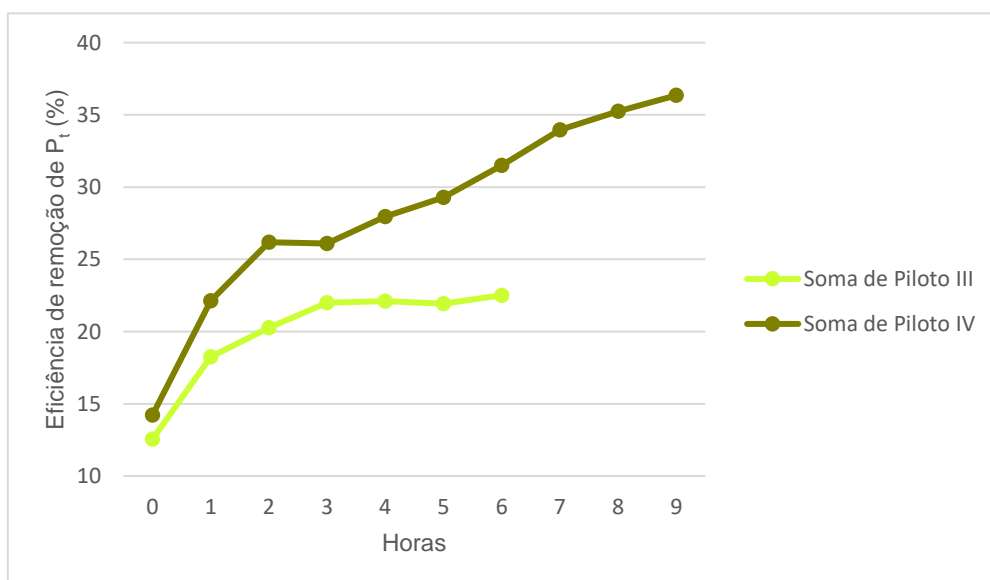


Figura 7.40 - Influencia da dose de insolúveis de cal (3mL ; 0,3mgCaCO₃/L) na eficiência de remoção de fósforo da água residual ao longo do período de funcionamento da estação piloto.

O doseamento de insolúveis de cal provoca um aumento do valor de pH. Duas horas após início do doseamento do coagulante, é atingido um valor de pH próximo de 8,5, estabilizando. Porém este valor apresenta um ligeiro incremento no efluente primário recolhido, seis horas após funcionamento (Figura 7.36).

No ensaio piloto IV, de maior duração, verifica-se que o valor de pH estabiliza próximo de 9, estando em conformidade com o limite definido, evitando constrangimentos nos processos subsequentes de uma ETAR.

Considera-se que a eficiência de remoção de CQO estabilize nos 60%. O ensaio piloto III alcançou este valor duas horas após início do funcionamento, no entanto, o ensaio piloto IV estabilizou nos 50%, atingindo uma eficiência de 55% apenas na última recolha (9 horas) (Figura 7.37). Caso o funcionamento da estação piloto fosse prolongado, prevê-se que esse valor continuasse a aumentar, estabilizando nos 60%.

Ao longo do período de duração dos ensaios piloto, a eficiência de remoção de SST oscila, não estabilizando (Figura 7.38). Deste modo, a sua eficiência de remoção apresenta-se como inconclusiva, estimando-se que estabeleça entre os 60% e os 70%.

Ao contrário do observado nos ensaios piloto anteriores, nos ensaios III e IV a eficiência de remoção de azoto segue uma tendência, aumentando ao longo do período de funcionamento da estação (Figura 7.39). A realização de um ensaio piloto com uma duração superior a 9 horas, seria benéfico à compreensão desta tendência, possibilitando a sua estabilização.

A remoção de fósforo aumenta ao longo do período de funcionamento da estação piloto, estabilizando apenas no ensaio piloto III (~22%) (Figura 7.40). É expectável que esta sofra um aumento significativo com o prolongamento do funcionamento da estação piloto.

As Tabela 7.45 apresenta a síntese das eficiências de remoção calculadas para os ensaios *Jar-test* e para as estações piloto III e IV realizados.

Tabela 7.45 - Síntese dos resultados obtidos no ensaio piloto III.

Ensaio <i>Jar-test</i> e estação piloto	pH	Eficiência de remoção de CQO (%)	Eficiência de remoção de SST (%)	Eficiência de remoção de N _t (%)	Eficiência de remoção de P _t (%)
Évora (manhã)	9,18	64,5	84,7	6,0	80,5
Ensaio piloto III	8,71	58,1	55,5	5,2	22,5
Ensaio piloto IV	8,88	54,9	65,5	8,2	36,3

As eficiências obtidas nos ensaios piloto ficaram aquém do esperado, sendo inferiores às alcançadas nos ensaios *Jar-test*. Este facto deriva da diferente natureza do ensaio (contínuo de não contínuo) e das condições da sua realização (os ensaios *Jar-test* decorrem num ambiente controlado e com apenas um litro de água residual por copo).

As eficiências alcançadas com esta dose de coagulante (0,3 mgCaCO₃/L) nos ensaios piloto encontram-se próximas do valor de referência mínimo de uma DPA (Tabela 3.4), com exceção da remoção de fósforo, a qual apresenta um mínimo de referência de 65%, tendo os ensaios piloto III e IV apenas atingido os 22,5% e os 36,3%, respetivamente.

Comparativamente a uma DPC (Tabela 3.4), os valores de eficiência atingidas na estação piloto, encontram-se próximas do valor máximo de referência quanto à CQO e aos SST. Relativamente ao fósforo, as suas baixas eficiências traduzem-se, ainda assim, no dobro (22,5%) e no triplo (36,3%) do máximo de referência atingido por uma DPC.

8. Conclusões

A presente dissertação corrobora o potencial de valorização do subproduto insolúveis de cal quando reutilizado como coagulante na operação de DPA no tratamento de efluentes urbanos, uma vez que o seu doseamento promove um elevado acréscimo nas eficiências de remoção de CQO, SST, N_t e P_t . Este aumento possibilita a redução da carga afluenta ao tratamento biológico, diminuindo a geração de lamas biológicas e aliviando a necessidade de arejamento.

Porém, aquando a sua dosagem ótima ($4,4 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$), o valor de pH apresenta-se superior a 11. Um efluente primário com um valor de pH nesta ordem poderá provocar distúrbios no processo biológico (tratamento secundário), e, também, ultrapassar os valores limite de emissão de descarga de acordo com o Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto, 1998.

Assim, a sua aplicabilidade está dependente de um sistema de recarbonatação ou da adição de um composto ácido, que promova a redução do pH da água residual antes desta afluir ao tratamento secundário. A necessidade da implementação deste processo adicional acresce os custos associados à utilização dos insolúveis de cal.

Contudo, Van Fleet *et al.* (1974) e Parker *et al.* (1974) indicam que as lamas geradas a um pH de 11 apresentam condições favoráveis de espessamento e desidratação, o que remete para o aumento da concentração das lamas oriundas destes processos, reduzindo os custos associados ao seu transporte para destino final.

Estes fatores indicam a necessidade da elaboração de um estudo técnico-económico, de modo a aferir a viabilidade da utilização da dose ótima de insolúveis de cal.

A diminuição da dose de insolúveis de cal aplicada para a máxima que confere um valor de pH próximo de 9 ($0,3 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$), evita os custos associados à redução do pH induzido. A utilização desta dose, possibilita eficiências próximas do valor de referência mínimo para uma DPA (Tabela 3.4), com exceção da remoção de fósforo.

Comparativamente a uma DPC, os valores de eficiência atingidas encontram-se próximas do valor máximo de referência quanto à remoção de CQO e de SST. Relativamente ao fósforo, as suas baixas eficiências traduzem-se, ainda assim, no dobro e no triplo do valor máximo de referência.

A eliminação dos custos referentes à redução do valor de pH, provoca uma diminuição da eficiência na ordem dos 20%. Esta relação custo/eficiência deve ser suportada por um estudo técnico-económico e comparada com a dose ótima de insolúveis de cal, permitindo a decisão sustentada de qual a dose mais adequada à utilização numa DPA.

9. Considerações Finais

A realização de ensaios futuros, deverá considerar a utilização de um decantador que garanta uma carga e o tempo de retenção hidráulico dentro dos limites aconselhados, assim como o aumento do número de horas de funcionamento da estação piloto, de modo a garantir a estabilização das eficiências de remoção dos parâmetros selecionados.

Na presente dissertação a água residual e os insolúveis de cal afluentes à estação piloto juntavam-se no “T” (conector das tubagens de água residual e de insolúveis de cal com o decantador). Este fator provocou a acumulação de lamas na conduta de entrada no decantador, sendo necessário a sua limpeza periódica. No entanto, dado o material disponível, esta foi efetuada de forma pouco ortodoxa, podendo ter causado distúrbios no manto de lamas e, consequentemente, contribuindo para a suspensão de alguma matéria sólida que se encontrava sedimentada. Assim, sugere-se que esta junção seja realizada num tanque de mistura rápida, a montante do decantador, sendo posteriormente doseada para este.

Os impactos nas etapas subsequentes ao tratamento primário devem ser avaliados, de modo a corroborar a potencialidade da valorização deste subproduto como coagulante. Este estudo deve incidir:

- no processo biológico (tratamento secundário), de modo a estimar a redução da carga afluente ao reator biológico e consequente redução do arejamento. Ainda nesta etapa, deve avaliar-se o poder da nitrificação na redução do pH no tanque de arejamento;
- no espessador e na desidratação, verificando se as lamas provenientes da DPA com recurso aos insolúveis de cal são de fácil, ou difícil, espessamento e desidratação, relacionando com os custos associados ao transporte a destino final;
- no digestor, avaliando o acréscimo das lamas primárias e o seu potencial na produção de biogás.

Um estudo técnico-económico deverá ser igualmente realizado para a dose ótima e para a dose máxima que confere à água residual um pH aproximado de 9, suportando a decisão da sua utilização.

10. Referências Bibliográficas

- Afaplan. (n.d.). ETAR de Castelo Branco. Retrieved from <https://afaplan.com/projecto?id=105&lang=pt>
- Agência Portuguesa do Ambiente. (n.d.). Plano de Ordenamento de Albufeiras: CastelododeBode(folheto).
- Águas de Portugal. (n.d.). ETA da Asseiceira, Tomar. Retrieved from <http://www.adpinternacional.com/pt/?id=61&img=79&bl=11>
- American Water Works Association. (2003). *Water treatment* (3rd editio).
- Black, S. A., & Lewandowski, W. (1969). Phosphorus Removal by Lime Addition to a Conventional Activated sludge Plant. *Ontario Water Resource Commission*, 36.
- Burek, P., Satoh, Y., Fischer, G., Kahil, M. T., Scherzer, A., Tramberend, S., ... Wiberg, D. (2016). *Water Futures and Solutions*.
- Cabral, C., Chagnon, F. J., Harleman, D. R. F., & Murcott, S. (2000). VER !!!!
- Culp, R. L., Wesner, G. M., & Culp, G. L. (1978). *Handbook of advanced wastewater treatment*. Van Nostrand Reinhold Co. Ltd.
- Daltin, D. (2011). *Tensoativos: química, propriedade e aplicações*.
- Davis, C. C., & Edwards, M. (2014). Coagulation with hydrolyzing metal salts: Mechanisms and water quality impacts. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(4), 303–347. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.718947>
- Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto. (1998). Regulamentação da qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. *Diário Da República: I Série*, 176, 3676–3722. Retrieved from <https://dre.pt/application/dir/pdf1sdip/1998/08/176A00/36763722.pdf>
- Droste, R. L., & Gehr, R. L. (2018). *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. John Wiley & Sons. New York, USA (2nd editio).
- Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, 475–502. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2)
- EPAL. (n.d.). *Estação de Tratamento da Asseiceira (filme)*. Retrieved from <https://www.epal.pt/EPAL/menu/epal/publicações/vídeos/videos/default-source/videos/estactrataaguaass>
- ERSAR. (2017). *Relatório Anual dos Serviços de Águas e Resíduos em Portugal*. <https://doi.org/ISBN:978-972-98996-2-1>
- FCT-UNL, & Águas de Lisboa e Vale do Tejo. (2016). *Ensaio de decantação primária assistida - Relatório síntese*.
- Feo, G. De, Gisi, S. De, & Galasso, M. (2008). Definition of a practical multi-criteria procedure for selecting the best coagulant in a chemically assisted primary sedimentation process for the treatment of urban wastewater. *Desalination*, 230, 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.003>
- Feo, G. De, Gisi, S. De, & Galasso, M. (2012). Chemically Assisted Primary Sedimentation : A Green Chemistry Option. In *Green Technologies for Wastewater Treatment* (pp. 1–18). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-94-007-1430-4_1
- Figueiredo, I. C., Jordão, E. P., Junior, I. V., Dezotti, M., & Azevedo, J. P. S. (2005). Tratamento Primário Quimicamente Assistido e Decantação Primária Convencional.
- Fleet, A. G. L. Van, Barr, J. R., Harris, A. J., & Fleet, G. L. Van. (1974). Treatment and Disposal of Chemical Phosphate Sludge in Ontario. *Water Pollution Control Federation*, 46(3), 582–587.

- Ghernaout, D., & Ghernaout, B. (2012). Sweep flocculation as a second form of charge neutralisation—a review. *Desalination and Water Treatment*, 44(1–3), 15–28. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691699>
- Grobbeelaar, J. U. (2009). Turbidity. In *Encyclopedia of Inland Waters* (pp. 699–704). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00075-2>
- Grundfos. (n.d.). Case Story: ETAR de Castelo Branco. Retrieved from <https://pt.grundfos.com/obras/find-case/etar-de-castelo-branco.html>
- Horstkotte, G. a, Niles, D. G., Parker, D. S., & Caldwell, D. H. (1974). Full-scale testing of a water reclamation system. *Journal - Water Pollution Control Federation*, 46(1), 181–197. <https://doi.org/10.2307/25038104>
- Keeley, J., Smith, A. D., Judd, S. J., & Jarvis, P. (2014). Reuse of recovered coagulants in water treatment : An investigation on the effect coagulant purity has on treatment performance. *Separation and Purification Technology*, 131, 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.033>
- Kolarik, L. O., & Priestley, A. J. (1995). *Modern Techniques in Water and Wastewater Treatment*.
- Lijklema, L. (1969). Factors affecting pH change in alkaline wastewater treatment - I. *Water Research*, 3, 913–930.
- Marani, D., Ramadori, R., & Braguglia, C. M. (2004). Improving primary treatment of urban wastewater with lime-induced coagulation. *Annali Di Chimica*, 94(5–6), 399–408. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=15279099
- Marani, D., Ramadori, R., Renzi, V., Braguglia, C. M., & Di Pinto, A. C. (2004). Improving STP Performance by Lime Addition. In *Enhancing Urban Environment by Environmental Upgrading and Restoration* (pp. 215–226). https://doi.org/10.1007/1-4020-2694-3_19
- Martel, C. J., Digiano, F. A., & Pariseau, R. E. (1975). Pilot Plant Studies of Wastewater Chemical Clarification Using Lime, 07(73).
- Metcalf & Eddy. (2014). *Wastewater engineering : treatment and resource recovery*.
- Mininni, G., Braguglia, C. M., Ramadori, R., & Tomei, M. C. (2004). An innovative sludge management system based on separation of primary and secondary sludge treatment. *Water Science and Technology*, 50(9), 145–153. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0557>
- Minton, G. R., & Carlson, D. A. (1976). Effects plant of lime addition operation on treatment. *Water Pollution Control Federation*, 48(7), 1697–1727.
- Neupane, D. R., Riffat, R., Murthy, S. N., Peric, M. R., & Wilson, T. E. (2008). Influence of Source Characteristics, Chemicals, and Flocculation on Chemically Enhanced Primary Treatment. *Water Environment Research*, 80(4), 331–338. <https://doi.org/10.2175/106143007X221355>
- Odegaard, H. (1998). Optimised Particle Separation in the Primary Step of Wastewater Treatment. *Water Science & Technology*, 37(10), 43–53. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00297-2](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00297-2)
- Parker, D. S., Niles, D. G., Zadick, F. J., Parker, S., Niles, G., & Zadick, J. (1974). Processing of Combined Physical-Chemical-Biological Sludge. *Water Pollution Control Federation*, 46(10), 2281–2300.
- Parsons, S. A., & Daniels, S. J. (1999). The Use of Recovered Coagulants in Wastewater Treatment. *Environmental Technology*, 20(9), 979–985. <https://doi.org/10.1080/09593332008616893>
- PENSAAR 2020. (2015). *PENSAAR 2020* (Vol. 2).
- Poon, C. S., & Chu, C. W. (1999). The Use of Ferric Chloride and Anionic Polymer in the Chemical Assisted Primary Sedimentation Process. *Chemosphere*, 39(10), 1573–1582.

- Sarparastzadeh, H., Saeedi, M., Naeimpoor, F., & Aminzadeh, B. (2007). Pretreatment of Municipal Wastewater by Enhanced Chemical Coagulation. *International Journal of Environmental Research*, 1(2), 104–113.
- Schmid, L. A., & McKinney, R. E. (1969). Phosphate Removal by a Lime-Biological Treatment Scheme, 41(7), 1259–1276.
- Sillanpää, M., Ncibi, M. C., Matilainen, A., & Vepsäläinen, M. (2018). Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, 190, 54–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113>
- SIMARSUL. (n.d.). Fernão/Ferro. Retrieved from <https://www.simarsul.adp.pt/content/fernaoferro>
- Stumm, W., & O'Melia, C. R. (1968). Stoichiometry of Coagulation. *American Water Works Association*, 60(5), 514–539.
- SUEZ Treatment Solutions. (n.d.). Ampliação da ETA da Asseiceira. Retrieved from <http://www.degremont.pt/pt/index.php/diseño-y-construcción/etap-dyc-ref/238-ampliación-de-eta-da-asseiceira.html>
- Tang, H., Xiao, F., & Wang, D. (2015). Speciation, stability, and coagulation mechanisms of hydroxyl aluminum clusters formed by PACl and alum: A critical review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 226, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.09.002>
- van Dijk, J. C. (2007). *Drinking Water: Water Treatment Technology*.
- Villiers, R. V., Berg, E. L., Brunner, C. A., & Masse, A. N. (1970). Treatment of Primary Effluent by Lime Clarification and Granular Carbon.
- Wang, L. K., Hung, Y.-T., & Shammas, N. K. (2005). *Handbook of Environmental Engineering: Physicochemical Treatment Processes*. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Wilts, E. M., Herzberger, J., & Long, T. E. (2018). Addressing water scarcity: cationic polyelectrolytes in water treatment and purification. *Polymer International*, 67(7), 799–814. <https://doi.org/10.1002/pi.5569>
- WWAD. (2018). *The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-Based Solutions for Water*. Paris. Retrieved from www.unesco.org/open-access/
- Xu, G. R., Yan, Z. C., Wang, N., & Li, G. B. (2009). Ferric coagulant recovered from coagulation sludge and its recycle in chemically enhanced primary treatment. *Water Science & Technology*, (60.1), 211–220. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.318>
- Xu, G. R., Yan, Z. C., Wang, Y. C., & Wang, N. (2009). Recycle of Alum recovered from water treatment sludge in chemically enhanced primary treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 663–669. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.008>

Anexo I – Metodologia para determinação do pH (método potenciométrico)

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Princípio do método

O método potenciométrico baseia-se na diferença de potencial que se estabelece entre um eletrodo de vidro e outro de referência (calomelanos), quando mergulhados na mesma solução. Esta diferença de potencial é função linear do pH da solução.

Reagentes

Os reagentes utilizados neste método têm como único objetivo a calibração do eletrodo de pH:

- Solução para o padrão de pH 4;
- Solução para o padrão de pH 7;
- Solução para o padrão de pH 10.

Equipamento

- Soluções tampão de calibração;
- Medidor de pH, composto por um eletrodo combinado de pH de referência, com um eletrodo de compensação automática da temperatura;
- Agitador e barra magnéticos.

Procedimento

1. Calibre o eletrodo combinado de pH com as soluções de pH 7 e 4 ou 7 e 10, conforme a gama de pH em que poderá situar-se o pH da amostra;
2. Depois de calibrado coloque o eletrodo na amostra, suspendendo-o na solução de forma a não tocar nas paredes do recipiente e registre o valor obtido.
Pode agitar-se a solução, no entanto deve-se esperar que esta repouse antes de se registar o valor. Em alternativa, pode-se colocar a amostra em agitação, durante 15 segundos, num agitador magnético. Depois de desligar a agitação deve-se aguardar que o pH estabilize durante 2 minutos antes de registar a leitura obtida no medidor de pH.
Nos casos em que a leitura sofra alguns desvios, deve-se aguardar até que estabilize antes de se registar o valor final. Se a leitura não estabilizar, deve-se calibrar novamente o eletrodo. Se o desempenho do eletrodo na calibração for aceitável, regista-se o valor

atingido após 5 minutos de permanência do eletrodo na amostra, o desvio pode ser devido a alterações químicas em progresso na amostra e não a deficiência do eletrodo;

3. Registe o valor de pH com duas casas decimais;
4. Lave o eletrodo com água destilada e seque-o entre cada medição. Quando não estiver em utilização, o eletrodo deve de estar mergulhado em água destilada ou numa solução tampão. Os eletrodos novos devem ser limpos com uma solução ácida fraca (0,01M) e subsequentemente mergulhados na solução tampão de pH 4.

Anexo II – Metodologia para determinação da CQO

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Princípio do método

Para a determinação do oxigénio equivalente à matéria orgânica, utiliza-se um oxidante químico forte em quantidade conhecida, como o dicromato de potássio.

A oxidação deve ser feita num meio fortemente ácido, à temperatura de ebulição e o dicromato de potássio doseado em excesso. No final da reação, quantifica-se o excedente do oxidante utilizado através de uma titulação com uma solução de sulfato ferroso amoniacal de título conhecido.

O valor da CQO é calculado a partir da quantidade de dicromato consumido pelas matérias dissolvidas e em suspensão (1mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é equivalente a 1,5mol de O_2).

Reagentes

- Ácido sulfúrico, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Ácido sulfúrico – Sulfato de prata;
- Dicromato de potássio;
- Sulfato de ferro (II) e amónio;
- Hidrogenoftalato de potássio;
- Ferroína.

Equipamento

- Aparelho de refluxo;
- Digestor: recod/6 da G. Vitaddini;
- Bureta de precisão, com 25mL de capacidade;
- Reguladores de ebulição;
- Agitador e barra magnéticos.

Procedimento

1. Dilua 10,0 mL da solução padrão de referência de dicromato de potássio em 100 mL de ácido sulfúrico e titule com a solução de sulfato de ferro (II) e amónio, na presença de 2 ou 3 gotas de indicador ferroína;
 2. Faça uma toma de 10,0 mL de amostra (diluída se necessário) para um tubo do aparelho de refluxo, adicionando 5,00 mL da solução de dicromato de potássio e alguns reguladores de ebulição, agitando cuidadosamente;
 3. Junte lentamente e com precaução 15 mL da mistura de ácido sulfúrico com sulfato de prata, fechando de imediato o tubo de ensaio com o refrigerante;
 4. Leve a mistura reacional à ebulição em 10 minutos e continue a ebulição durante mais 110 minutos, mantendo a mistura reacional a $148^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$;
 5. Arrefeça o tubo em água fria até atingir os 60°C , lavando simultaneamente o refrigerante com uma pequena quantidade de água.
 6. Retire o refrigerante e dilua a mistura reacional a cerca de 75mL. Arrefeça até à temperatura ambiente;
 7. Titule o excesso de dicromato com a solução de sulfato de ferro (II) e amónio, na presença de 1 ou 2 gotas da solução indicadora de ferroína.
- Ensaio em branco:
Efetuar em paralelo dois ensaios em branco com cada série de determinações, seguindo o procedimento de determinação da CQO, substituindo a toma de amostra por 10,0 mL de água destilada.

Cálculos

- A carência química de oxigénio, expressa em miligramas por litro, é dada pela seguinte equação:

$$CQO (mgO_2.L^{-1}) = \frac{8000.c.(V_1 - V_2)}{V_0}$$

Onde:

8000 – massa molar, em miligrama por litro, de $\frac{1}{2}$ de O_2 ;

c – concentração, em moles por litro, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio;

V_0 – volume, em mililitros, da toma para ensaio antes da diluição;

V_1 – volume, em mililitros, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumida no ensaio em branco;

V_2 – volume, em mililitros, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumida no ensaio com a amostra.

- A concentração, c , expressa em moles por litro, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio, é dada pela fórmula:

$$c = \frac{10,0 * 0,04 * 6}{V} = \frac{2,4}{V}$$

Onde V é o volume, em mililitros, da solução de sulfato de ferro (II) e amónio consumida na titulação determinada no ponto 1. do procedimento.

Anexo III – Metodologia para determinação da CQO (HACH-LANGE)

Fonte: HACH-LANGE (url: <https://pt.hach.com/teste-em-cuvete-de-cqo-100-2000-mg-l-o-sub-2-sub/product?id=26370298095>)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da HACH-LANGE: modelo DR3900;
- Digestor da HACH-LANGE: modelo HT 200 S.

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit HACH-LANGE LCK514 para a gama 100 – 2000 mg/L

Procedimento

1. Agite a cuvete;
2. Adicione 2 mL da amostra a analisar à cuvete, agitando-a;
3. Coloque a cuvete no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 148°C, durante um período de 15 minutos;
4. Agite a cuvete e espere que esta arrefeça.
5. Leia o valor da CQO no espectrofotómetro.

Quality certificate
Technical data for Validation
of LCK514 (100-2000 mg/l
COD)

Quality certificate

Technical data for cuvette test LCK514

Sensitivity	0.0005 Abs./ (mg/l)
Ordinate intersect	0.062 Abs.
Residual standard deviation	0.0017 Abs.
Method variation coefficient	0.33 %
Method standard deviation	3.5 mg/l
Confidence intervall (95%)	± 8.7 mg/l

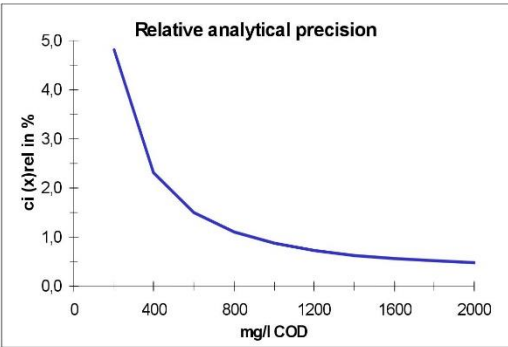
The technical data for cuvette test LCK514 were determined in conformity with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.
The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	4.6 mg/l
Quantitation limit	13.7 mg/l

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence intervall (95%)
400 mg/l	± 9.3 mg/l
800 mg/l	± 8.8 mg/l
1200 mg/l	± 8.7 mg/l
1600 mg/l	± 9.0 mg/l
2000 mg/l	± 9.6 mg/l

HACH LANGE GmbH
Quality Management

Dr. Ralf Kloos



HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel.+49 (0)211-52 88-320
Fax+49 (0)211-52 88-143
Kundenservice@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Anexo IV – Metodologia para determinação da CQO (Spectroquant)

Fonte: MERCK (url: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/COD-Cell-Test,MDA_CHEM-114541#overview)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da photoLab: série WTW, modelo S6;
- Digestor da Spectroquant: modelo TR620;

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit Spectroquant 114541 para a gama 25 – 1500 mg/L.

Procedimento

1. Agite a cuvete;
2. Adicione 3 mL da amostra a analisar à cuvete, agitando-a;
3. Coloque a cuvete no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 148°C, durante um período de 120 minutos;
4. Retire a cuvete do digestor e deixe-a arrefecer durante um período de 10 minutos;
5. Agite-a cuidadosamente, e complete o arrefecimento.
6. Leia o valor da CQO no espectrofotómetro.



Certificate of quality

Qualitätszertifikat • Certificado de calidad

Applicability of Spectroquant® Test Kits for Self-Monitoring.
Eignung der Spectroquant® Testsätze zur Selbstüberwachung
Aptitud de los equipos de ensayo Spectroquant® para autovigilancia

The characteristic data of the procedure of the following test kit were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 "Calibration of analysis methods" during the production control process.
 Die Verfahrenskennzahlen für den unten genannten Testsatz wurden gemäß ISO 8466-1 und DIN 38402 A51 "Kalibrierung von Analysenverfahren" bei der Produktionsendkontrolle ermittelt.
 Los datos característicos del procedimiento para el equipo de ensayo abajo citado se determinaron según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 "Calibración de procedimientos analíticos" durante el control final de producción.

Spectroquant® COD Cell Test, Cat. No. 114541
Spectroquant® CSB-Küvettest, Art.-Nr. 114541
Spectroquant® Test en cubetas DQO, Art. Núm. 114541

Measuring Range / Messbereich / Intervalo de medida	25 – 1500 mg/l COD / CSB / DQO
Sensitivity: 0.010 A (absorbance) = Empfindlichkeit: 0.010 E (Extinktion) = Sensibilidad: 0.010 A (absorbancia) =	17 mg/l COD / CSB / DQO
Lower Limit of Detection (LLD) Nachweisgrenze Límite de detección	6.9 mg/l COD / CSB / DQO
Method Detection Limit (MDL) Bestimmungsgrenze Límite de determinación	18 mg/l COD / CSB / DQO
Confidence Interval (P = 95 %) (average value of lots) Vertrauensbereich (95 % Wahrscheinlichkeit) (Mittelwert aller Chargen) Intervalo de confianza (95 % de probabilidad) (valor medio de todos los lotes)	± 12 mg/l COD / CSB / DQO
Standard Deviation of the Method (average value of lots) Verfahrensstandardabweichung (Mittelwert aller Chargen) Desviación estándar del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 4.9 mg/l COD / CSB / DQO
Variation Coefficient of the Method (average value of lots) Verfahrensvariationskoeffizient (Mittelwert aller Chargen) Coeficiente de variación del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 0.65 %
Number of Lots for calculation Anzahl Produktionschargen zur Berechnung Número de lotes de producción para el cálculo	70
Accuracy / Genauigkeit / Exactitud	± 29 mg/l COD / CSB / DQO

Merck KGaA, Darmstadt, 06.06.2016

This document is computer-generated and is valid without a signature.
 Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
 Este documento se ha creado de forma automática y es válido sin firma.

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany • EMD Millipore Corporation, Billerica, USA

Anexo V – Metodologia para determinação de Sólidos

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Sólidos Totais (ST)

Princípio do método

A determinação dos sólidos totais realiza-se através da evaporação e secagem de uma amostra de volume conhecido, num cadinho previamente tarado.

Equipamento

- Cadinho de porcelana;
- Balança analítica: modelo AG204 da Mettler Toledo;
- Banho de ebulição: modelo Precistern de 6 posições da Selecta;
- Estufa: modelo OF-11E da Lab. Companion;
- Exsicador;

Procedimento

1. Coloque um cadinho de porcelana na estufa a 103-105°C durante 1 a 2 horas;
2. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
3. Pese o cadinho na balança analítica e registe o seu peso (A) (g);
4. Meça, com pipeta, um volume V (mL) de amostra para o cadinho;
5. Leve a evaporar a amostra em banho-maria;
6. Após a amostra ter-se evaporado, coloque o cadinho na estufa a 103-105°C durante 1 a 2 horas;
7. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
8. Pese o cadinho em balança analítica (B1);
9. Volte a colocar o cadinho na estufa durante 1 a 2 horas;
10. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
11. Pese o cadinho em balança analítica (B2);
12. Se $B1 - B2 < 0,5\text{mg}$, considere B2 o peso final (B) (g). Caso contrário repita o procedimento descrito nas etapas 9 a 11, até obter um peso que não difira do anterior mais de 0,5mg.

Cálculos

$$ST \text{ (mg. L}^{-1}\text{)} = \frac{(B - A)}{V_{\text{amostra}}} * 10^6$$

Sólidos Suspensos Totais (SST)

Princípio do método

A determinação dos sólidos suspensos totais realiza-se através da filtração e secagem de uma amostra de volume conhecido, num cadinho previamente tarado.

Equipamento

- Cadinho de porcelana;
- Balança analítica: modelo AG204 da Mettler Toledo;
- Estufa: modelo OF-11E da Lab. Companion;
- Exsicador;
- Membrana de microfibra de vidro do tipo MFV3 da Filter-Lab, equivalente ao GF/C da Whatman;
- Filtração em vácuo, composta por:
 - Copo;
 - Porta-filtros;
 - Bomba: modelo N035AN.18 da KNF;
 - Kitasato;
 - Frasco de 3 tubuladuras;
 - Garras.
- Forno de mufla: modelo K114 da Heraeus Instruments.

Procedimento

1. Coloque um cadinho de porcelana na estufa a 103-105°C durante 1 a 2 horas;
2. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça;
3. Pese o cadinho na balança analítica e registre o seu peso (A) (g);
4. Meça, com pipeta, um volume V (mL) de amostra para o cadinho;
5. Leve a evaporar a amostra em banho-maria;
6. Após a amostra ter-se evaporado, coloque o cadinho na estufa a 103-105°C durante 1 a 2 horas;
7. Retire o cadinho para o exsicador e espere que arrefeça:

8. Pese o cadinho em balança analítica (B1);
9. Volte a colocar o cadinho na estufa durante 1 a 2 horas;
10. Retire o cadinho para o exsiccador e espere que arrefeça;
11. Pese o cadinho em balança analítica (B2);
12. Se $B1 - B2 < 0,5\text{mg}$, considere B2 o peso final (B) (g). Caso contrário repita o procedimento descrito nas etapas 9 a 11, até obter um peso que não difira do anterior mais de 0,5mg.

Cálculos

$$ST \text{ (mg. L}^{-1}\text{)} = \frac{(B - A)}{V_{\text{amostra}}} * 10^6$$

Anexo VI – Metodologia para determinação do Azoto total

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Princípio do método

A determinação do azoto Kjeldhal centra-se na transformação de todas as formas azotadas presentes na amostra em sulfato de amónio, devido à ação do ácido sulfúrico concentrado, a quente, na presença de um catalisador, sendo o selénio o catalisador usado.

De modo a acelerar este processo de transformação é elevado o ponto de ebulição da mistura com a introdução de sulfato de potássio.

Com a adição de uma base forte, como o hidróxido de sódio, o amoníaco é libertado e fixado num soluto de volume conhecido que será posteriormente titulado, determinando-se deste modo a quantidade de amoníaco fixada e consequentemente a quantidade de azoto presente na amostra.

Equipamento

- Tubos de digestão ou balões de Kjeldhal de 250 ou 500 mL;
- Reguladores de ebulição;
- Aparelho de digestão com controlo de temperatura;
- Aparelho de destilação: Bloc Digest 12 da P SELECTA;
- Erlenmeyers de 500 mL;
- Agitador eletromagnético e barras magnéticas.

Reagentes

- Água isenta de amónia;
- Ácido sulfúrico;
- Mistura catalisadora: misture cuidadosamente 1 000 g de sulfato de potássio e 10 g de selénio negro em pó (Atenção! Mistura tóxica, evite a sua inalação);
- Ácido clorídrico (0,02 N);
- Hidróxido de sódio;
- Solução ácido bórico/indicador.

Procedimento

1. Se a concentração aproximada de azoto presente na amostra é conhecida, o volume para ensaio pode ser selecionado de acordo com a Tabela 0.1;

Tabela 0.1 - Volume da toma para ensaio de acordo com a concentração de azoto presente na amostra.

Concentração de N na amostra (mg/L)	Volume da toma para ensaio (mL)
até 10	250
10 a 20	100
20 a 50	50
50 a 100	25

2. Introduza a toma para ensaio num balão de Kjeldhal, ou num tubo de digestão, e adicione 10 mL de ácido sulfúrico e 5 g de mistura catalisadora;
3. Coloque os tubos no digestor, levando-os rapidamente à ebulição até redução acentuada do volume e início da libertação de fumos brancos. Controle a temperatura da digestão de modo a que o refluxo da mistura ácida não ultrapasse o meio do tubo de digestão.
4. Aquando o desaparecimento dos fumos brancos, observe o mineralizado periodicamente. Quando este se apresentar incolor ou ligeiramente acastanhado, prolongue a digestão por mais 60 minutos;
5. Arrefeça o tubo de digestão e coloque-o no aparelho de destilação;
6. Prepare um erlenmeyer de 500 mL com 50 mL de solução de ácido bórico/indicador e mergulhe o tubo de saída do destilado;
7. Adicione 50 mL de hidróxido de sódio e cerca de 100 a 250 mL de água destilada (conforme a capacidade do balão ou tubo de digestão utilizado);
8. Proceda à destilação recolhendo 200 mL de destilado na solução de ácido bórico, a uma velocidade aproximada de 10 mL/minuto.
9. Titule o destilado com a solução de ácido clorídrico até viragem da cor do indicador de verde para vermelho purpura.

(Nota: realize um ensaio em branco ao longo de todo o procedimento substituindo a amostra por igual volume de água destilada)

Cálculos

- A concentração de azoto Kjeldhal, expressa em miligramas por litro, é dada pela expressão:

$$\text{mg N. L}^{-1} = \frac{V_1 - V_2}{V_0} * c * 14,01 * 1000$$

Onde:

V_0 = volume de amostra utilizado (mL);

V_1 = volume da solução titulada de HCl utilizada na titulação da amostra (mL);

V_2 = volume da solução titulada de HCl utilizada na titulação do ensaio em branco (mL);

c = concentração exata da solução titulada de HCl;

14,01 = massa atômica do azoto.

Anexo VII – Metodologia para determinação do Azoto total (HACH-LANGE)

Fonte: HACH-LANGE (url: <https://pt.hach.com/laton-teste-em-cuvete-para-azoto-total-20-100-mg-l-tn-sub-b-sub/product-downloads?id=26370298037&callback=qs>)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da HACH-LANGE: modelo DR3900;
- Digestor da HACH-LANGE: modelo HT 200 S.

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit HACH-LANGE LCK338 para a gama 20 – 100 mg/L

Procedimento

1. Adicione ao frasco de reação 0,2 mL da amostra a analisar, 2,3 mL da solução A e 1 pastilha do reagente B;
2. Coloque o frasco no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 170°C, durante um período de 15 minutos;
3. Agite o frasco espere que este arrefeça;
4. Agite a cuvete;
5. Adicione 0,5 mL da amostra digerida e 0,2 mL da solução D à cuvete;
6. Agite a cuvete e espere 15 minutos;
7. Limpe a cuvete e leia o valor de azoto total no espectrofotómetro.

Quality certificate
Technical data for Validation of
LCK338; LatoN (TNb)
(20 - 100 mg/L N)

Quality certificate
Rev. 17-May-2018

Technical data for cuvette test LCK338

Sensitivity	0.0081 Abs./mg/L
Ordinate intercept	0.147 Abs.
Residual standard deviation	0.0048 Abs.
Method variation coefficient	1.09 %
Method standard deviation	0.60 mg/L
Confidence interval (95%)	1.45 mg/L
Correlation coefficient (r^2)	0.9997

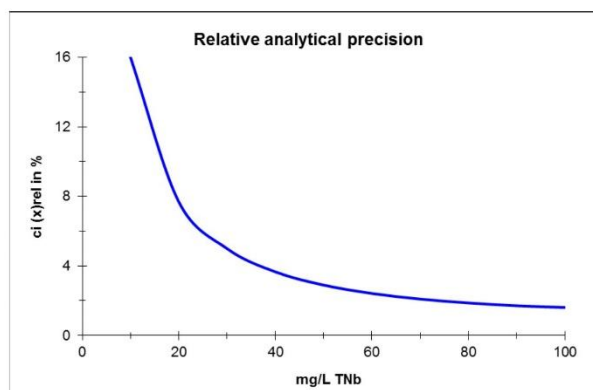
The technical data for cuvette test LCK338 were determined in conformity with ISO 8466-2 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.
The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	0.65 mg/L
Quantitation limit	1.95 mg/L

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence interval (95%)
20 mg/L	± 1.5 mg/L
40 mg/L	± 1.5 mg/L
60 mg/L	± 1.4 mg/L
80 mg/L	± 1.5 mg/L
100 mg/L	± 1.6 mg/L

HACH LANGE GmbH
Product Management

R. Kloos

Dr. Ralf Kloos

HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel. +49 (0)211-52 88-320
Fax +49 (0)211-52 88-210
Info-export@hach.com
www.hach.com



Anexo VIII – Metodologia para determinação do Azoto total (Spectroquant)

Fonte: MERCK (url: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Nitrogen-total-Cell-Test,MDA_CHEM-114763#documentation)

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da photoLab: série WTW, modelo S6;
- Digestor da Spectroquant: modelo TR620.

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit Spectroquant 114763 para a gama 25 – 1500 mg/L.

Procedimento

1. Adicione ao frasco de reação 1,0 mL da amostra a analisar, 9,0 mL de água destilada, uma dose do reagente N-1K e 6 gotas do reagente N-2K;
2. Agite o frasco;
3. Coloque o frasco no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 120°C, durante um período de 60 minutos;
4. Retire o frasco do digestor e deixe-o arrefecer durante um período de 10 minutos;
5. Agite o frasco e complete o arrefecimento;
6. Adicione à cuvete 1,0 mL da amostra digerida e 1,0 mL do coagukante N-3K.
7. Agite a cuvete e espere 10 minutos.
8. Limpe a cuvete e leia o valor de azoto total no espectrofotómetro.



certificate of quality

qualitätszertifikat • certificado de calidad

Applicability of Spectroquant® Test Kits for Self-Monitoring Eignung der Spectroquant® Testsätze zur Selbstüberwachung Aptitud de los equipos de ensayo Spectroquant® para autovigilancia

The characteristic data of the procedure of the following test kit were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 "Calibration of analysis methods" during the production control process.
Die Verfahrenskennndaten für den unten genannten Testsatz wurden gemäß ISO 8466-1 und DIN 38402 A51 "Kalibrierung von Analysenverfahren" bei der Produktionsendkontrolle ermittelt.
Los datos característicos del procedimiento para el equipo de ensayo abajo citado se determinaron según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 "Calibración de procedimientos analíticos" durante el control final de producción.

Spectroquant® Nitrogen (total) Cell Test, Cat. No. 114763 Spectroquant® Stickstoff (gesamt)-Küvettest, Art.-Nr. 114763 Spectroquant® Test en cubetas Nitrógeno total, Art. Núm. 114763

Measuring Range / Messbereich / Intervalo de medida	10 – 150 mg/l N
Sensitivity: 0.010 A (absorbance) = Empfindlichkeit: 0.010 E (Extinktion) = Sensibilidad: 0.010 A (absorbancia) =	2 mg/l N
Lower Limit of Detection (LLD) Nachweisgrenze Límite de detección	2.1 mg/l N
Method Detection Limit (MDL) Bestimmungsgrenze Límite de determinación	5 mg/l N
Confidence Interval (P = 95 %) (average value of lots) Vertrauensbereich (95 % Wahrscheinlichkeit) (Mittelwert aller Chargen) Intervalo de confianza (95 % de probabilidad) (valor medio de todos los lotes)	± 3 mg/l N
Standard Deviation of the Method (average value of lots) Verfahrensstandardabweichung (Mittelwert aller Chargen) Desviación estándar del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 1.1 mg/l N
Variation Coefficient of the Method (average value of lots) Verfahrensvariationskoeffizient (Mittelwert aller Chargen) Coeficiente de variación del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 1.4 %
Number of Lots for calculation Anzahl Produktionschargen zur Berechnung Número de lotes de producción para el cálculo	42
Accuracy / Genauigkeit / Exactitud	± 5 mg/l N

Merck KGaA, Darmstadt, Germany 05.10.2018

This document is computer-generated and is valid without signature.
Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
Este documento se ha creado de forma automática y es válido sin firma.

Anexo IX – Metodologia para determinação do Fósforo total

Fonte: Prof.^a Doutora Maria da Conceição Santos (Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – U.N.L.)

Princípio do método

Redução de todas as formas de fósforo a ortofosfatos através de digestão com ácido sulfúrico e persulfato de amónio. O molibdato de amónio em conjunto com o tartarato de potássio e antimónio reagem em meio ácido com os ortofosfatos para formar o ácido fosfomolibdico, o qual é reduzido pelo ácido ascórbico a azul de molibdénio.

Regentes

- Solução de ácido sulfúrico;
- Persulfato de amónio (sólido) ou persulfato de potássio (sólido);
- Fenolftaleína;
- Hidróxido de sódio (1 N);
- Hidróxido de sódio (6 N);
- Solução concentrada e solução padrão de fosfato;
- Ácido sulfúrico (5 N);
- Solução de tartarato de potássio e antimónio;
- Reagente combinado: misture os reagentes acima mencionados nas seguintes proporções: 50 mL de H₂SO₄, 5 N; 5 mL de solução de tartarato de potássio e antimónio; 15 mL de solução de molibdato de amónio; e 30 mL de solução de ácido ascórbico. Agite entre cada adição. Espere que todos os reagentes estejam à temperatura ambiente antes de os misturar, e adicione-os segundo a ordem referida. Se observar a formação de um precipitado no reagente combinado agite o balão que o contém e aguarde alguns minutos até que a turvação desapareça. O reagente é estável durante 4 horas.

Equipamento

- Autoclave;
- Espectrofotómetro com possibilidade de efetuar leituras a 880 nm;
- Material de vidro lavado com ácido.

Procedimento

1. Pipete aproximadamente 75 mL de amostra para um frasco de digestão de 100 mL;
2. Adicione 2 gotas de fenolftaleína (se aparecer uma coloração rosa adicione, gota a gota, ácido sulfúrico até neutralizar a cor);
3. Adicione 1 mL da solução de ácido sulfúrico e 0,4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sólido ou 0,5 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sólido;
4. Coloque o frasco de digestão no autoclave, a uma pressão entre 98 e 137 kPa, durante 30 minutos (em alternativa ferva durante 30 a 40 minutos ou até obter um volume final de 10 mL);

(nota: alguns compostos organofosforados podem necessitar de um período de digestão de 90 a 120 minutos para que a mesma se complete)

5. Arrefeça.
6. Neutralize com a solução de NaOH até ao aparecimento de uma ligeira coloração rosa.
7. Transfira a amostra para um balão volumétrico de 100 mL e perfaça-o com água destilada. Em algumas amostras pode ocorrer a formação de um precipitado, no entanto não se deve proceder à sua filtração;
8. Prepare uma curva de calibração com uma série de padrões contendo ortofosfato, pipetando os volumes de solução padrão de fosfato que constam na Tabela 0.2 para um copo de 100 mL ou frasco de digestão. Adicione água destilada até cerca de 75 mL e submeta estas soluções ao mesmo tratamento de digestão a que submeteu a amostra.

Tabela 0.2 - Volume da solução padrão de acordo com a concentração de fósforo.

Volume de solução padrão (mL)	Concentração de fósforo ($\mu\text{g P-PO}_4^{3-}$ em 50 mL)
0	0
0,4	0,5
2,0	2,5
4,0	5,0
6,0	7,5
8,0	10,0
10,0	12,5

9. Arrefeça e neutralize com a solução de NaOH até ao aparecimento de uma ligeira coloração rosa;
10. Transfira as amostras para balões volumétrico de 100 mL e perfaça-os com água destilada;
11. Adicione 8,0 mL do reagente colorimétrico e aguarde pelo menos 10 minutos, mas não mais de 30 minutos, pelo desenvolvimento da cor;
12. Meça a absorvência no espectrofotómetro.

Anexo X – Metodologia para determinação do Fósforo total (HACH-LANGE)

Fonte: HACH-LANGE (url: <https://pt.hach.com/teste-em-cuvete-para-fosfato-orto-total-2-0-20-0-mg-l-po-sub-4-sub-p/product-details?id=26370298049&callback=qs> (gama 2,0 – 20,0 mg/L); <https://pt.hach.com/teste-em-cuvete-para-fosfato-orto-total-0-5-5-0-mg-l-po-sub-4-sub-p/product-downloads?id=26370298047&callback=qs> (gama 0,5 – 5,0 mg/L))

Equipamento necessário

- Espectrofotómetro multi-paramétrico da HACH-LANGE: modelo DR3900;
- Digestor da HACH-LANGE: modelo HT 200 S.

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit HACH-LANGE LCK350 para a gama 2,0 – 20,0 mg/L;
- Conjunto de reagentes do kit HACH-LANGE LCK348 para a gama 0,5 – 5,0 mg/L.

Procedimento

1. Pipete 0,4 mL (0,5 mL para a gama 0,5 – 5,0 mg/L) da amostra a analisar para a cuvete;
2. Remover cuidadosamente a película da tampa (*DosiCap Zip*) da cuvete, invertendo-a e colocando-a novamente na cuvete;
3. Agite a cuvete e introduza-a de imediato no digestor (previamente aquecido a uma temperatura de 170°C) durante um período de 15 minutos;
4. Deixe arrefecer a cuvete;
5. Pipete 0,5 mL da solução B (0,2 mL para a gama 0,5 – 5,0 mg/L) e troque a tampa pela *DosiCap C*;
6. Agite a cuvete e espere 10 minutos;
7. Leia o valor do fósforo total no espectrofotómetro.

Quality certificate
Technical data for Validation
of LCK350 (2-20 mg/l P_{tot},
Total Phosphor)

Quality certificate

Technical data for cuvette test LCK350
(Results as PO₄-P)

Sensitivity	0.049 Abs./(mg/l)
Ordinate intersect	0.107 Abs.
Residual standard deviation	0.0045 Abs.
Method variation coefficient	0.83 %
Method standard deviation	0.091mg/l
Confidence interval (95%)	± 0.221 mg/l

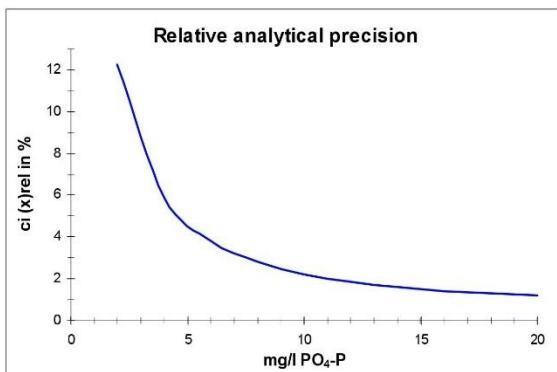
The technical data for cuvette test LCK350 were determined in conformity with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.
The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	0.052 mg/l
Quantitation limit	0.156 mg/l

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence interval (95%)
4.0 mg/l	± 0.235 mg/l
8.0 mg/l	± 0.224 mg/l
12.0 mg/l	± 0.221 mg/l
16.0 mg/l	± 0.228 mg/l
20.0 mg/l	± 0.245 mg/l

HACH LANGE GmbH
Quality Management


Dr. Ralf Kloos



HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel.+49 (0)211-52 88-320
Fax+49 (0)211-52 88-143
Kundenservice@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Quality certificate
Technical data for Validation
of LCK348 (0.5-5.0 mg/l P_{tot},
Total Phosphor)

Quality certificate

Technical data for cuvette test LCK348
(Results as PO₄-P)

Sensitivity	0.152 Abs./ (mg/l)
Ordinate intersect	0.113 Abs.
Residual standard deviation	0.0028 Abs.
Method variation coefficient	0.67 %
Method standard deviation	0.018 mg/l
Confidence interval (95%)	± 0.045 mg/l

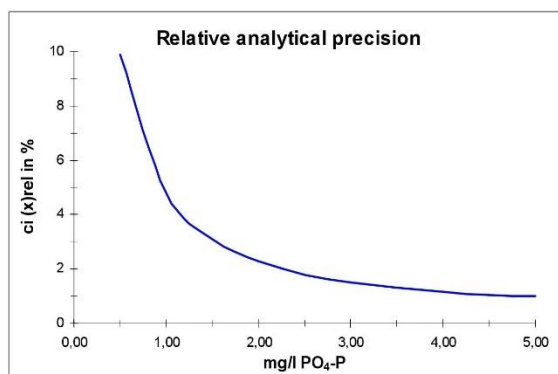
The technical data for cuvette test LCK348 were determined in conformity with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 „Calibration of analysis methods“.

The series of the smallest and largest calibration standards exhibit normal distribution and are outlier- and trend-free.
The calibration gives a linear function.

Technical data in conformity with DIN 32645

Detection limit	0.041 mg/l
Quantitation limit	0.123 mg/l

The detection and the quantitation limits were determined in conformity with DIN 32645.



Result	Confidence interval (95%)
1.0 mg/l	± 0.048 mg/l
2.0 mg/l	± 0.045 mg/l
3.0 mg/l	± 0.045 mg/l
4.0 mg/l	± 0.046 mg/l
5.0 mg/l	± 0.049 mg/l

HACH LANGE GmbH
Quality Management


Dr. Ralf Kloos



HACH LANGE GmbH
Willstätterstraße 11
D-40549 Düsseldorf
Tel. +49 (0)211-52 88-320
Fax +49 (0)211-52 88-143
Kundenservice@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Anexo XI – Metodologia para determinação do Fósforo total (Spectroquant)

Fonte: MERCK (url: http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Phosphate-Cell-Test,MDA_CHEM-114729#documentation)

Equipamento necessário

- Espectrofotômetro multi-paramétrico da photoLab: série WTW, modelo S6;
- Digestor da Spectroquant: modelo TR620;

Reagentes

- Conjunto de reagentes do kit Spectroquant 114729 para a gama 2,0 – 20,0 mg/L;

Procedimento

1. Ajuste o valor de pH da amostra a analisar de modo a que este se encontre no intervalo entre 0 e 10;
2. Filtre a amostra e pipete 1,0 mL da amostra filtrada para a cuvete;
3. Adicione uma dose do reagente P-1K;
4. Coloque a cuvete no digestor, previamente aquecido a uma temperatura de 120°C, durante um período de 30 minutos;
5. Remova a cuvete do digestor e deixe arrefecer;
6. Agite a cuvete e adicione 5 gotas do reagente P-2K e uma dose do reagente P-3K;
7. Agite a cuvete e espere 5 minutos;
8. Agite a cuvete e introduza-a de imediato no digestor (previamente aquecido a uma temperatura de 170°C) durante um período de 15 minutos;
9. Leia o valor do fósforo total no espectrofotómetro.



Certificate of quality

Qualitätszertifikat • Certificado de calidad

Applicability of Spectroquant® Test Kits for Self-Monitoring.
Eignung der Spectroquant® Testsätze zur Selbstüberwachung
Aptitud de los equipos de ensayo Spectroquant® para autovigilancia

The characteristic data of the procedure of the following test kit were determined in accordance with ISO 8466-1 and DIN 38402 A51 "Calibration of analysis methods" during the production control process.
 Die Verfahrenskennndaten für den unten genannten Testsatz wurden gemäß ISO 8466-1 und DIN 38402 A51 "Kalibrierung von Analysenverfahren" bei der Produktionsendkontrolle ermittelt.
 Los datos característicos del procedimiento para el equipo de ensayo abajo citado se determinaron según ISO 8466-1 y DIN 38402 A51 "Calibración de procedimientos analíticos" durante el control final de producción.

Spectroquant® Phosphate Cell Test, Cat. No. 114729
Spectroquant® Phosphat-Küvettest, Art.-Nr. 114729
Spectroquant® Test en cubetas Fosfatos, Art. Núm. 114729

Measuring Range / Messbereich / Intervalo de medida	0.5 – 25.0 mg/l PO ₄ -P
Sensitivity: 0.010 A (absorbance) = Empfindlichkeit: 0.010 E (Extinktion) = Sensibilidad: 0.010 A (absorbancia) =	0.1 mg/l PO ₄ -P
Lower Limit of Detection (LLD) Nachweisgrenze Límite de detección	0.04 mg/l PO ₄ -P
Method Detection Limit (MDL) Bestimmungsgrenze Límite de determinación	0.1 mg/l PO ₄ -P
Confidence Interval (P = 95 %) (average value of lots) Vertrauensbereich (95 % Wahrscheinlichkeit) (Mittelwert aller Chargen) Intervalo de confianza (95 % de probabilidad) (valor medio de todos los lotes)	± 0.3 mg/l PO ₄ -P
Standard Deviation of the Method (average value of lots) Verfahrensstandardabweichung (Mittelwert aller Chargen) Desviación estándar del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 0.13 mg/l PO ₄ -P
Variation Coefficient of the Method (average value of lots) Verfahrensvariationskoeffizient (Mittelwert aller Chargen) Coeficiente de variación del procedimiento (valor medio de todos los lotes)	± 1.1 %
Number of Lots for calculation Anzahl Produktionschargen zur Berechnung Número de lotes de producción para el cálculo	50
Accuracy / Genauigkeit / Exactitud	± 0.4 mg/l PO ₄ -P

Merck KGaA, Darmstadt, 08.01.2016

This document is computer-generated and is valid without a signature.
 Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
 Este documento se ha creado de forma automática y es válido sin firma.

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany • EMD Millipore Corporation, Billerica, USA

Anexo XII – Análise à composição iónica da amostra de insolúveis de cal



Laboratório de Análises

Serviço de Espectroscopia de Emissão Atómica

Operator Carla Rodrigues

Internal number 18-1162

Submitted by Prof. Pedro Mano / DCEA

Analysis date 18-05-18

Responsible Prof. Pedro Mano / DCEA

Semi-quantitative analysis

		Elements concentration (mg/l)
Element	Line	sample
Ag	328.028	ND
Al	396.152	ND
As	189.042	ND
B	249.773	0.07
Ba	455.403	0.39
Bi	223.061	ND
Ca	422.673	43.6
Cd	226.502	ND
Co	228.616	ND
Cr	267.716	0.02
Cu	224.700	0.01
Fe	259.940	ND
Hg	194.163	ND
K	766.490	3.25
Li	670.784	ND
Mg	279.553	0.01
Mn	257.610	ND
Mo	202.030	ND
Na	588.995	4.65

Serviço de Espectroscopia de Emissão Atómica

Requimte/CQFB
Depto. de Química FCT/UNL
Campus de Caparica
2829-516 Monte de Caparica, Portugal

Tel: +351 212947805
Fax: +351 212948550
Email: cmr@fct.unl.pt

www.dq.fct.unl.pt/laboratorio-de-analises

Laboratório de Análises

Serviço de Espectroscopia de Emissão Atómica

Ni	221.647	ND
P	214.914	0.10
Pb	220.353	ND
Sb	206.833	ND
Se	196.026	ND
Si	251.611	0.13
Sn	189.989	ND
Sr	407.771	1.00
Ti	334.941	ND
Tl	190.864	ND
V	292.402	ND
W	207.911	ND
Zn	213.856	ND
Zr	343.823	ND

ND: not
detected

A Técnica

Carla Rodrigues

Serviço de Espectroscopia de Emissão Atómica

Requimte/CQ/FB
Dep'to. de Química FCT/UNL
Campus de Caparica
2829-516 Monte de Caparica, Portugal

Tel: +351 212947805
Fax: +351 212948550
Email: gmr@fct.unl.pt

www.dq.fct.unl.pt/laboratorio-de-analises

Anexo XIII – Composição química da cal comercial

Tabela 0.3 - Composição química da cal comercial.

Composto químico	Percentagem (%)
Ca(OH)_2	mínimo 96
CaCO_3	máximo 3
HCl	máximo 0,1
Cl	máximo 0,005
SO_4	máximo 0,2
Pb	máximo 0,005
Fe	máximo 0,05
Oxalato de amónia	máximo 2,5